

JUL 2 1923  
**Akademie der Wissenschaften in Wien**  
**Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse**

---

# **Monatshefte für Chemie**

und

**verwandte Teile anderer Wissenschaften**

**Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie  
der Wissenschaften**

**43. Band, 10. Heft**

**(Mit 1 Textfigur)**

**(Ausgegeben am 28. März 1923)**

**Wien 1923**

**Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig**  
**Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien**

**Druck der Österreichischen Staatsdruckerei**

## Inhalt

	Seite
<b>Pessel L.</b> , Über die Hydratation von Meta- und Pyrophosphorsäure . . . . .	601
<b>Philippi E. und Seka R.</b> , Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe. V. Mitteilung . . . . .	615
<b>Philippi E. und Seka R.</b> , Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe. VI. Mitteilung . . . . .	621
<b>Skrabal A. und Hermann L.</b> , Über die alkalische Verseifung der Methylester der stereoisomeren Weinsäuren . . . . .	633
<b>Skrabal A. und Mehr L.</b> , Zur alkalischen Verseifung der Diacetylweinsäure und ihres Methylesters. (Mit 1 Textfigur) . . . . .	645
<b>Franke A. und Hinterberger H.</b> , Studien über den Trimethylacetaldehyd. (I. Mitteilung) . . . . .	655
<b>Franke A. und Dworzak R.</b> , Über den Mechanismus der Reaktion bei Umsetzungen der Halogenalkyle . . . . .	661
<b>Moser L. und Irányi E.</b> , Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen. I. Mitteilung: Über die Anwendung der Hydrolyse zur Trennung von Titan, Eisen und Aluminium . . . . .	673
<b>Moser L. und Irányi E.</b> , Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen. II. Mitteilung: Die Trennung des Titans vom Eisen und Aluminium mit Sulfosalizylsäure . . . . .	679
<b>Rollett A. und Bratke K.</b> , Über das $\beta$ -Amyrin aus Manila-Elemiharz. (2. Mitteilung) . . . . .	685

### Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kailan A.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 151. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 15. Über die Abhängigkeit dieser Wirkung vom absorbierten Strahlenanteil nebst Notiz über die Reduktion von Kaliumpersulfat.
- Vogl H.**, Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. V. Über *Alchemilla alpina* L.
- Aszkenazy B.**, Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. VI. Über die Früchte von *Gleditschia triacanthos* L.
- Bard L. und Zellner J.**, Zur Chemie der höheren Pilze. XVII. Mitteilung. Über *Amanita muscaria* L., *Inoloma albobviolaceum* Pers., *Boletus Satanas* Lenz. und *Hydnum versipelle*.
- Kremann R. und Janetzky E.**, Das ternäre System Antipyrin-Coffein-Wasser. Ein Beitrag zur Kenntnis des Migränins. (Mit 19 Textfiguren.)
- Kremann R., Hönigsberg E. und Mauermann O.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XLI. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte der isomeren Dinitrotoluole mit Aminen, beziehungsweise Kohlenwasserstoffen. (Mit 21 Textfiguren.)



# Über die Hydratation von Meta- und Pyrophosphorsäure

Von

Leopold Pessel

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1922)

Kurz nach Entdeckung der Metaphosphorsäure durch Berzelius und Engelhardt 1826 und der Pyrophosphorsäure durch Clark 1828 hat Graham<sup>1</sup> in einer Arbeit, die Prideaux<sup>2</sup> als die klassische auf dem Gebiete der Phosphorsäuren und ihrer Salze bezeichnet, die Tatsache festgestellt, daß diese beiden Säuren in Berührung mit Wasser bei Zimmertemperatur langsam, rascher aber beim Kochen in Orthophosphorsäure übergehen. Sabatier<sup>3</sup> gab dann zahlenmäßige Angaben über die Hydratation der Metaphosphorsäure; er stellte auch die beschleunigende Wirkung, die fremde Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) auf diese Reaktion ausüben, fest. Über die Hydratation der Pyrophosphorsäure machten Berthelot und Andre<sup>4</sup> die ersten quantitativen Angaben. Sie gelangten zu dem Ergebnis, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Konzentration proportional wächst. Zu gleicher Zeit untersuchten sie auch die Metaphosphorsäure sowie deren Natriumsalz und wiesen ebenso wie später Prideaux auf den großen Einfluß hin, den die komplizierten Polymerisationsverhältnisse und im Zusammenhang damit die Vorgeschichte des Ausgangsmaterials auf die Hydratation dieser Säure ausüben. Nach ihren Angaben sollen sich dabei nur geringe Mengen von Pyrophosphorsäure als Zwischenprodukt bilden, was mit den späteren Angaben von Holt und

<sup>1</sup> Poggendorffs Annalen. 32, 33 (1834).

<sup>2</sup> Chem. News. London. 99, 161 (1904).

<sup>3</sup> Comptes rendues. 106, 63 (1888); C. r. 108, 804 (1889).

<sup>4</sup> C. r. 123, 776 (1896).

Myers<sup>1</sup> übereinstimmt, nicht aber mit denen von Prideaux. Sie wiesen auch auf die Tatsache hin, daß sich die Metasäure bedeutend rascher hydratisiert als die Pyrosäure. Diese Angabe scheint später übersehen worden zu sein. Montemartini und Egidi<sup>2</sup> erwähnen sie nicht und ihre gegenteilige Behauptung findet sich im Handbuch von Gmelin-Kraut.<sup>3</sup> Die zuletzt genannten Forscher gelangten zu dem Ergebnis, daß die in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen die Reaktion katalytisch beschleunigen, ebenso ergab sich aus den mit verschiedenen Konzentrationen durchgeführten Versuchen eine Beschleunigung der Reaktion mit wachsender Konzentration der reagierenden Säure. Nach Abott<sup>4</sup> steigt die Hydratationsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure annähernd proportional ihrer Konzentration und derjenigen der Wasserstoffionen ohne daß jedoch vollständige Proportionalität festgestellt werden konnte. Blake<sup>5</sup> schloß auf das Vorhandensein von verschiedenen Polymerisationsstufen der Metaphosphorsäure in wässriger Lösung aus der Änderung ihres Refraktionskoeffizienten. Balareff, dem wir eine Reihe von Abhandlungen über die Hydratation der Metasäure verdanken, stellte in einer 1910 erschienenen Arbeit<sup>6</sup> das Auftreten von Pyrophosphorsäure als Zwischenprodukt in Abrede, bewies aber in einer späteren Arbeit<sup>7</sup> die Abhängigkeit des Auftretens derselben von bestimmten Versuchsbedingungen und betonte ebenfalls die Komplikation, daß durch das Auftreten mehrerer Metaphosphorsäuren die Untersuchung der Hydratation erschwert wird. Er beobachtete,<sup>8</sup> daß die Hydratationsgeschwindigkeit der durch Zerfließenlassen von Phosphorpentoxyd hergestellten Metaphosphorsäure eine bedeutend größere ist als die einer Säure, die durch Erhitzen von Orthophosphorsäure erhalten wurde, und fand<sup>9</sup> die Hydratationsgeschwindigkeit bis zu den konzentriertesten Lösungen proportional der Metaphosphorsäurekonzentration ansteigend.

Unter den Ergebnissen der bisherigen Forschungen schien besonders der katalytische Einfluß, den die Wasserstoffionen auf die Hydratationsgeschwindigkeit der Meta- und Pyrophosphorsäure ausüben, einer Nachprüfung wert zu sein, da die bisherigen Angaben (Prideaux, Abott s. o.) nicht von vollständiger Proportionalität sprechen und die Versuche von Montemartini und

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. London. 99, 385 (1910).

<sup>2</sup> Gaz. chim. ital. 32, I., 381; 33, I., 52 (1902-3); 31, I., 394 (1901).

<sup>3</sup> Handbuch d. anorg. Chem. 7. Aufl., I/3, 175 (1911).

<sup>4</sup> Journ. Am. Chem. Soc. 31, 363; 32, 1576 (1909).

<sup>5</sup> Am. Chem. Journ. 27, 68 (1901).

<sup>6</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 68, 266 (1910).

<sup>7</sup> „ „ „ 96, 99 (1916).

<sup>8</sup> „ „ „ 69, 215 (1910).

<sup>9</sup> „ „ „ 72, 85 (1911).



Egidi wegen teilweisen Arbeitens bei nicht konstant gehaltener Temperatur und da nicht gleichzeitig acidimetrische und Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen wurden, zu einer Entscheidung obiger Frage nicht ausreichen. Widersprechend sind ferner die Angaben über das Auftreten der Pyrosäure als Zwischenprodukt bei der Hydratisierung der Metasäure. Schließlich erschien auch die parallele Untersuchung der beiden Säuren unter gleichen Bedingungen notwendig, um ihre relative Hydratationsgeschwindigkeit kennen zu lernen, da das Ergebnis der knappen Untersuchung von Montemartini und Egidi, wie bemerkt, mit den älteren Versuchen von Berthelot und André im Widerspruch stand.

### Experimenteller Teil.

Montemartini und Egidi haben in ihren Arbeiten bei der Bestimmung der Phosphorsäure die Titrationsmethode von Maly<sup>1</sup> angewandt. Diese beruht bekanntlich darauf, daß zu der Säurelösung eine abgemessene Menge überschüssiger Lauge zugefügt und aus dieser stark alkalischen Lösung mittels Bariumchloridlösung, die im Überschuß vorhanden sein muß, das tertiäre Bariumorthophosphat ausgefällt wird. Der Überschuß an Lauge wird dann mit Salzsäure zurücktitriert. Diese Bestimmung soll nach Maly in der Hitze ausgeführt werden, doch ist es bei kinetischen Versuchen, wie sie hier vorliegen, unmöglich, eine höhere Temperatur anzuwenden als die Versuchstemperatur. Titriert man hingegen in der Kälte, so wird der Umschlag mit Phenolphthalein, das bei allen Versuchen angewandt wurde, etwas unscharf. Montemartini und Egidi geben kein Mittel dagegen an. Es gelang aber in vorliegender Arbeit einen leidlich scharfen Farbumschlag dadurch herzustellen, daß ein derartiger Überschuß von krystallisiertem  $\text{BaCl}_2$  zugefügt wurde, daß die Flüssigkeit an  $\text{BaCl}_2$  gesättigt war.

Zur Prüfung, ob diese kleine Abänderung des Maly'schen Verfahrens hinreichend genaue Resultate liefere, wurden gravimetrische Kontrollen durchgeführt. Eine durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in Wasser und Kochen dieser Lösung hergestellte Phosphorsäurelösung wurde einerseits auf die angegebene Weise titrimetrisch untersucht, andererseits durch gravimetrische Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat. Durch Titration wurde gefunden:  $0.2046 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5$ , gravimetrisch bestimmt  $0.2038 \text{ g } \text{P}_2\text{O}_5$ . Daraus erhellt die durchaus befriedigende Genauigkeit obigen Verfahrens. Außerdem wurde eine weitere Kontrolle der Phosphorsäuretitration angestellt, um festzustellen, ob unter den Versuchsbedingungen der Kohlensäuregehalt der Luft oder etwaige andere Fehlerquellen in Betracht kämen. Es wurde titriert: a)  $5 \text{ cm}^3$  einer Orthophosphorsäurelösung, b)  $5 \text{ cm}^3$  der gleichen Phosphorsäure +  $25 \text{ cm}^3$  einer zirka  $0.1$  norm. Salzsäure; ferner wurde in dem gleichen Gemisch wie bei b) der Salzsäuregehalt durch Fällung als Chlorsilber gravimetrisch festgestellt. Ergebnis: a)  $21.03 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$ , b)  $41.28 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$ , Differenz  $20.25 \text{ cm}^3 \text{ NaOH}$  entsprechend  $0.07246 \text{ g Cl}$ . Ferner gewogenes  $\text{AgCl}$   $0.2911 \text{ g}$  entsprechend  $0.0720 \text{ g Cl}$ . Die Werte für Cl (gewogen) und Cl (titriert) stimmen somit genügend überein.

Die Metaphosphorsäure wurde aus Phosphorpentoxyd nach jener Methode hergestellt, bei der nach Balareff<sup>2</sup> die Menge der anfänglich gebildeten Orthosäure am geringsten ist. Man trägt Phosphorpentoxyd unter Umrühren in kleinen Portionen in eisgekühltes, kohlensäurefreies Wasser ein und bringt die Flüssigkeit, in der sich kleine Klumpen von ungelösten Phosphorpentoxyd befinden, in den  $25^\circ$  Thermostaten, worauf bald vollständige Lösung eintritt. Balareff selbst gibt an, daß bei dieser Herstellungsart Orthosäure im Anfang nicht vorhanden ist.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 422.

<sup>2</sup> L. c.

Prideaux (l. c.), der allerdings ohne Eiskühlung gearbeitet hat, findet wechselnde Mengen, im Mittel zirka 25% Orthosäure. Ungefähr ebenso groß, aber in hohem Grade schwankend, sind die Orthosäuremengen, die in vorliegender Arbeit gefunden wurden. Balareff erklärt diese Differenz zwischen seinen und Prideaux's Resultaten aus der Kompliziertheit der Polymerisationsverhältnisse. Das für diese Versuche verwendete Phosphorpentoxyd war ein käufliches Kahlbaum'sches Präparat, das sich als hinreichend rein erwies, wie nachstehendes Analysenergebnis zeigt: 100 Teile enthielten 96.30 Teile  $P_2O_5$ , 0.068 Teile  $As_2O_3$ , woraus sich durch Ergänzung auf 100 3.63 Teile vermutlich Wasser, enthalten in Form von  $HPO_3$ , ergeben.

Es wurden bei 25° sowohl Versuchsserien mit reiner  $HPO_3$  als auch solche mit wechselnden bekannten Mengen Salzsäure angesetzt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde sowohl durch Titration als auch durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt; letztere dienten zum genaueren Feststellen der H-Konzentration. Da die Herstellungsart der Lösungen sowie die Vorgeschichte des Ausgangsmaterials von großem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ist (Balareff l. c.), wurden alle Lösungen in gleicher Weise hergestellt. Die Berechnung der monomolekularen Konstanten  $k$  (Brigg'sche Logarithmen) erfolgte in der von Montemartini und Egidi (l. c.) angegebenen Weise. Die Bestimmung des dazu nötigen Endwertes geschah derart, daß eine Probe aus dem Reaktionsgefäß herauspipettiert, zirka 2 bis 3 Stunden gekocht und dann titriert wurde. Nach dieser Zeit war alle Metasäure in Orthosäure übergegangen. Von diesen, wie von allen anderen Bestimmungen wurden übrigens immer zwei gleichzeitig gemacht und der Mittelwert in Rechnung gezogen. Es sei hier bemerkt, daß infolge des etwas unscharfen Farbumschlages dabei Differenzen bis zu  $0.3 \text{ cm}^2$  beobachtet wurden. Bei den Versuchen, die von Leitfähigkeitsmessungen begleitet waren, wurden diese zwischen Titration I und Titration II ausgeführt, und zwar alle drei Bestimmungen möglichst rasch hintereinander, was etwa 30 Minuten in Anspruch nahm. Da die Metaphosphorsäure eine stärkere Säure ist als die Orthophosphorsäure, so muß im Verlaufe der Hydratation die H-Konzentration und damit auch  $K$  abnehmen (Prideaux l. c.).

$K_n$ , die Leitfähigkeit nach vollständiger Hydratisierung wurde ermittelt durch mehrstündiges Kochen im zugeschmolzenen Rohr. Das verwendete Glasrohr bestand aus Jenaer Glas und war vorher gedämpft worden. Außerdem wurde durch einen Blindversuch festgestellt, daß die durch Auflösung des Glases bewirkte Leitfähigkeitszunahme nur einen zu vernachlässigenden Betrag ausmachte. Vor dem Erhitzen zeigte der Gefäßinhalt die spezifische Leitfähigkeit  $K = 1.06 \times 10^{-5}$ , nach fünf-stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad war  $K = 3.62 \times 10^{-5}$ , so daß die Zunahme neben den Leitfähigkeiten der tatsächlich gemessenen Lösungen nicht in Betracht kam.

Nachfolgend sei eine Zusammenstellung der über die Hydratisierung der Metasäure angestellten Versuche gebracht.  $H^+$  berechnet bedeutet die H-Ionenkonzentrationen, die dem mittleren  $a-x$  entspricht. Dieses wurde in der gleichen Weise gefunden wie das mittlere  $k$ , nämlich unter Berücksichtigung des Gewichtes der Einzelbestimmung  $p = t^2(a-x)^2$ . Aus dem mittleren  $a-x$  wieder wurden die nebeneinander vorhandenen Äquivalente Meta- und Orthophosphorsäure berechnet, die sich in den beiden letzten Rubriken als Mitteläquivalente finden. Unter der Annahme, daß die sehr starke Metaphosphorsäure ebenso dissoziiert ist wie Salzsäure (genaue Daten sind über die Metaphosphorsäure nicht bekannt), und unter Benützung der von Abott angegebenen Dissoziationskonstante für die erste Stufe der Orthophosphorsäure  $k = 1.1 \times 10^{-2}$  wurde nach der Formel von Ostwald die H-Ionenkonzentration berechnet. Die bei einem Teil der Versuche angestellten Leitfähigkeitsmessungen ergaben unter der Annahme einer mittleren Äquivalent-Leitfähigkeit von 420 reziproken Ohm H-Ionenkonzentrationen,



die sich in der Rubrik  $H'$  (gemessen) finden. Wie man sieht, sind die berechneten H-Ionenkonzentrationen merklich höher als die gemessenen, sind jedoch für die Berechnung des Ausdruckes  $\frac{k}{C_H}$

brauchbar. Dieses Verhältnis muß bei allen Versuchen einen konstanten Wert aufweisen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der H-Ionenkonzentration proportional ist. Tatsächlich zeigt dieser Wert zwar starke Schwankungen aber keinen Gang. Es ist somit die Hydratationsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure in erster Annäherung der H-Ionenkonzentration proportional. Bei etwa der Hälfte der Metaphosphorsäureversuche zeigte sich ein zum Teil sehr beträchtlicher absteigender Gang der  $k$ -Werte, der sich nicht durch die Abnahme der H-Ionenkonzentration infolge Fortschreitens des Umsatzes erklären läßt. Wie die nachstehende, mit dem betreffenden Mittelwert des  $k$  durchgeführte Rückrechnung der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge bei einer derartigen Versuchsreihe zeigte, übersteigen die Abweichungen zwischen dem gefundenen und dem berechneten Laugenverbrauch weitaus die möglichen Versuchsfehler.

## Versuch Nr. 3b.

$cm^3$ Lauge	gefunden ...	17·60	18·60	19·34	21·20	21·45	22·63	23·21
	berechnet...	16·33	17·19	17·69	19·83	20·47	21·47	22·95
	Differenz ...	1·27	1·41	1·65	1·37	0·98	1·16	0·26
$cm^3$ Lauge	gefunden ...	24·48	25·84	27·11				
	berechnet...	24·67	26·27	28·57				
	Differenz ...	0·19	0·43	1·46				

Dieser Gang, der nur bei etwa 50% der eigenen Versuchsreihen und bei den von Montemartini und Egidi angestellten überhaupt nicht zu erkennen ist, dürfte auf das Auftreten von sich mit verschiedener Geschwindigkeit hydratisierenden Polymolekeln der Metaphosphorsäure zurückzuführen sein, die in scheinbar völlig gleich hergestellten Lösungen doch in ganz verschiedener Konzentration vorhanden sein müssen. In der nachstehenden Zusammenstellung sind die Versuchsreihen, bei denen sich ein derartiger Gang zeigt, von denen getrennt, bei denen er nicht vorhanden ist. Überdies sind die Versuche, bei denen die gleichen Metaphosphorsäurelösungen benützt wurden, durch den gleichen Index bei der Versuchsnummer kenntlich gemacht.

## A. (Versuchsreihen ohne Gang.)

Die  $\frac{k}{C_H}$  schwanken unregelmäßig um den Mittelwert 0·037

(äußerste Werte 0·021 und 0·047).  $\frac{k}{C_{H \text{ gem.}}}$  sind hier nicht vor-

handen, wären aber mit Rücksicht darauf, daß die  $C_{H \text{ gem.}}$  um etwa

## A. (Versuchsreihen ohne Gang.)

Versuchs-Nr.	1a	2a	11	13	14	15	16	17
$10^4$ H. (berechnet) .....	289	399	514	647	751	767	1140	4102
$10^5$ k. ....	136	136	196	263	263	344	414	859
$10^4$ Äqual. HCl .....	—	—	—	231	458	458	917	4441
Mittel- } $\text{HPO}_3$ .....	214	287	438	367	249	264	250	141
Äqual. } $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	901	1689	1679	1697	1986	2007	2072	2730
$10^3$ $\frac{k}{\text{CH}}$ (ber.) .....	47	34	38	41	35	45	36	21

## B. (Versuchsreihen mit Gang.)

Versuchs-Nr.	3b	12	4b	7c	8c	5b	9c	6b	10c	18
$10^4$ H. ber. ....	403	476	506	656	941	1110	1251	2337	2433	4147
$10^4$ H. gem. ....	343	—	446	564	836	1060	1210	2180	2310	—
$10^5$ k. ....	113	145	128	177	214	201	248	582	477	966
$10^4$ Äqual. HCl .....	—	—	135	—	461	906	921	2255	2242	4441
Mittel- } $\text{HPO}_3$ .....	262	357	271	503	401	219	358	282	368	197
Äqual. } $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	2107	2084	2081	3829	4138	2305	4300	2032	4243	2201
$10^3$ $\frac{k}{\text{CH}}$ (ber.) .....	28	32	25	27	23	18	20	25	20	23
$10^3$ $\frac{k}{\text{CH}}$ (gem.) .....	33	—	29	31	26	19	21	27	21	—

10%  
obigemäßig  
äußers  
und O  
kleiner  
man d  
müsse  
als die

Das A

als Z  
(l. c.)  
Reakti  
Hydra  
in eis  
 $\text{HPO}_3$   
auf di  
den v

von Ar

pentox  
Indikat  
Arbeit  
das Au  
erfolgte  
einer a  
fänglich  
Balare  
von no  
daß de  
der Py  
auf dasPyroph  
säure e  
weißen  
Produk  
 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$



10% kleiner sind als die  $C_{H\cdot\text{ber.}}$  um etwa ebensoviel größer als obige Werte, demnach etwa 0.040.

### B. (Versuchsreihen mit Gang.)

Die  $\frac{k}{C_{H\cdot\text{ber.}}}$  beziehungsweise die  $\frac{k}{C_{H\cdot\text{gem.}}}$  schwanken unregelmäßig um die Mittelwerte 0.024, beziehungsweise 0.026, die äußersten Werte sind 0.018 und 0.031, beziehungsweise 0.019 und 0.033. Die Versuche mit Gang zeigen daher zweifellos eine kleinere Hydratationsgeschwindigkeit als jene ohne Gang. Führt man den letzteren auf das Auftreten von Polymolekeln zurück, so müssen diese eine geringere Hydratationsgeschwindigkeit zeigen als die Monomolekeln.

### Das Auftreten der Pyrophosphorsäure bei der Hydratisierung der Metasäure.

Die Frage, ob bei der Hydratisierung der  $HPO_3$  auch  $H_4P_2O_7$  als Zwischenprodukt auftreten, ist noch heute strittig. Balareff (l. c.) hat die Bildung der  $H_4P_2O_7$  von der Vorgeschichte des Reaktionsgemisches abhängig gemacht; er gibt an, daß bei der Hydratisierung einer  $HPO_3$ -Lösung, die durch Eintragen von  $P_2O_5$  in eisgekühltes Wasser erhalten wird,  $H_4P_2O_7$  auftritt. Sämtliche  $HPO_3$ -Lösungen, die in vorliegender Arbeit verwendet wurden, waren auf diese Weise hergestellt, aber trotzdem gelang es in keinem von den vielen Versuchen Pyrophosphorsäure nachzuweisen.

Die qualitative Untersuchung auf Vorhandensein derselben erfolgte nach der von Arnold und Werner als genaueste angegebenen Methode mit Cadmiumacetat.<sup>1</sup>

Auch Prideaux, dessen Metasäure ebenfalls durch Auflösen von Phosphor-pentoxyd hergestellt war, gelangte durch Beobachtung des Verhaltens verschiedener Indikatoren zu dem gleichen Resultat. Erwähnt sei, daß Balareff in einer älteren Arbeit (l. c.), bei der er allerdings aus Orthosäure hergestellte Metasäure verwendete, das Auftreten der Pyrosäure vermeint hat. Die qualitative Prüfung auf Pyrosäure erfolgte auch bei ihm nach der Methode von Arnold und Werner. Er findet in einer anderen Arbeit (l. c.), daß bei Auflösen von  $P_2O_5$  in Wasser sich auch anfänglich keine Pyrosäure bildet. Man muß also in Hinblick auf die Angaben Balareff's annehmen, daß das jeweilige Auftreten oder Wegbleiben der Pyrosäure von noch unbekannten Umständen abhängig ist. Hier muß auch erwähnt werden, daß der Metaphosphorsäureäthylester in Berührung mit Wasser in den Diäthylester der Pyrophosphorsäure übergeht,<sup>2</sup> welches Verhalten wieder einen Analogieschluß auf das Auftreten der Pyrosäure als Zwischenprodukt zuließe.

### Darstellung der Pyrophosphorsäure.

Eine durch Zerlegung von Bleipyrophosphat mit  $H_2S$  dargestellte wässrige Pyrophosphorsäurelösung wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure eingedunstet. Schließlich erhält man einen dicken Syrup, der spontan zu einer weißen, körnigen, hygroskopischen Masse erstarrt. Die Zusammensetzung dieses Produktes wurde durch Titration ermittelt; es ergab sich ein Gehalt von 79.8%  $H_4P_2O_7$ , der Rest war  $H_3PO_4$ . Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 70°. Dieses

<sup>1</sup> Chemiker-Zeitung. 29, 1326 (1905).

<sup>2</sup> Langheld, Ber. Deutsche Chem. Ges. 44, 2082.

Produkt dürfte identisch sein mit dem von Giran<sup>1</sup> gefundenen, der durch dreimonatliches Aufbewahren des Pyrophosphorsäuresyrups bei  $-10^{\circ}$  kleine weiße, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Körner erhielt, die nicht unter  $61^{\circ}$  schmelzen sollten. Wie oben gezeigt, läßt sich beim Konzentrieren des Syrups im Vakuum über Schwefelsäure auch bei Zimmertemperatur bereits nach 2 bis 3 Tagen ein Erstarren herbeiführen.

Da Pyrophosphorsäure verschiedener Provenienz nach Holt und Myers<sup>2</sup> verschieden polymerisiert ist, wurde obige Darstellungsart gewählt, die zu einer, nach den erwähnten Autoren monomeren Säure führt. Die Berechnungsart der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  war die gleiche, die Montemartini und Egidi in ihrer Arbeit (l. c.) angewandt haben. Bezüglich der Leitfähigkeitsmessungen und Berechnung der H-Ionenkonzentrationen sei auf das bei der Metasäure Gesagte verwiesen.

Die Pyrosäure ist ebenso wie die Metasäure eine stärkere Säure als die Orthosäure; deshalb muß im Verlaufe der Hydratation die H-Ionenkonzentration und damit auch  $K$  abnehmen.

Nachfolgend sei eine Zusammenstellung der mit Pyrophosphorsäure angestellten Versuche gebracht. Bezüglich der Berechnung der angeführten Werte sei auf das bei der Metasäure Gesagte verwiesen. Nach den von Abott angegebenen Zahlen wurde angenommen, daß die erste Stufe der Pyrophosphorsäure praktisch ebenso dissoziiert sei wie Salzsäure ( $k = 1.4 \times 10^{-1}$ ), bezüglich der zweiten Stufe gibt Abott den gleichen Wert an wie für die erste Stufe der Orthosäure, nämlich  $k = 1.1 \times 10^{-2}$ , mit welchem Werte auch gerechnet wurde. Die übrigen Dissoziationsstufen der Pyro- und Orthosäure wurden vernachlässigt. Auffallenderweise zeigt sich, daß das Leitvermögen bei den mit Salzsäure versetzten Pyrophosphorsäurelösungen nach dem Kochen, also nach anscheinend völliger Umwandlung der Pyrosäure in die Orthosäure in den meisten Fällen (bei 5 von 7 Versuchen) kleiner ist als der Salzsäure allein entsprechen müßte. Diese Erscheinung zeigt sich bei den Versuchen 23, 24, 25, 27 und 28, in den Versuchen 20 und 21 entspricht die Leitfähigkeit dem Salzsäuregehalt, ist aber in Hinblick auf die außerdem in der Lösung vorhandenen H-Ionen ebenfalls sichtlich zu klein. Da die gleiche Erscheinung bei der Metasäure nicht beobachtet wurde, so können die schließlich in beiden Fällen erhaltenen Lösungen nicht völlig identisch sein, d. h. aus Gemischen von Salzsäure und Orthophosphorsäure bestehen. Man muß also auf das Zustandekommen einer Verbindung zwischen Pyrophosphorsäure und Salzsäure schließen, welche Verbindung weniger H-Ionen abgibt, als die darin enthaltene Salzsäure, falls sie im freien Zustande vorläge, abzuspalten imstande wäre. Auch bei den  $k$ -Werten der Pyrophosphorsäure zeigt sich in einigen Fällen ein bald auf- bald absteigender Gang, für den allerdings die

<sup>1</sup> C. r. 135, 961 (1902).

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc. London. 99, 385 (1910).



gleiche Erklärung wie für die Metasäure nicht gegeben werden kann, weil die nach der beschriebenen Methode dargestellte Pyrosäure nur Monomolekeln enthalten soll. Man kann jedoch diesen Gang, zumal mit Rücksicht auf die Unsicherheit der  $k$ -Werte auf Titrationsfehler zurückführen, wie nachfolgende Rückrechnung der verbrauchten Laugenmengen mit dem Mittelwerte von  $k$  beim Versuch 26 zeigt.

cm <sup>3</sup> Lauge	{	gefunden ...	24·52	24·57	24·78	25·15
		berechnet ..	23·90	24·35	24·88	25·29
		Differenz ...	0·62	0·22	— 0·10	— 0·14

Mit Ausnahme der ersten liegen die Abweichungen innerhalb der möglichen Versuchsfehler.

Die Werte von  $\frac{k}{C_{H^+ \text{ ber.}}}$  zeigen sehr große Schwankungen (äußerste Werte 0·027 und 0·003) um einen Mittelwert von 0·10, jedoch keinen Gang. Das gleiche gilt von den  $\frac{k}{C_{H^+ \text{ gem.}}}$ , die um einen Mittelwert von 0·011 schwanken (äußerste Werte 0·025 und 0·005). Man kann deshalb wie bei der Metasäure annehmen, daß die Hydratisierungsgeschwindigkeit der H-Ionenkonzentration in erster Annäherung proportional ist.

### Die Hydratisierungsgeschwindigkeiten der Meta- und Pyrophosphorsäure.

Ein direkter Vergleich der in dieser Arbeit gefundenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit denen von Montemartini und Egidi ist deshalb nicht angängig, weil diese Autoren bei schwankenden und verschiedenen Temperaturen gearbeitet haben. Ihre Untersuchungen der Metasäure fanden bei 23 bis 25° statt, die über die Pyrosäure haben die Genannten bei 19° angestellt. Ferner haben die erwähnten Autoren als Ausgangsmaterial für ihre Versuche mit Metasäure die glasige Phosphorsäure von Merck verwendet, ein Material, das aus Orthophosphorsäure durch Erhitzen dargestellt wird. Nun ist aber nach Balareff (l. c.) die Hydratisierungsgeschwindigkeit der aus diesem vielfach polymerisierten Material dargestellten Säure in wässriger Lösung in hohem Grade abhängig von der Temperatur, auf welche die glasige Metaphosphorsäure vorher erhitzt wurde. Abgesehen davon, daß genaue Untersuchungen über diese Temperaturabhängigkeit nicht vorliegen, ist bei dem Merk'schen Produkt weder die genaue Vorgeschichte angegeben noch besteht eine Garantie für vollkommene Gleichartigkeit in bezug auf Polymerisation. Die bei vorliegenden Versuchen verwendete Metasäure, die durch Auflösen von  $P_2O_5$  in eiskaltem Wasser erhalten wurde, entspricht wenigstens in bezug

Tab.-Nr.	29	19d	30	31	32	22e	26f	23e	33	20d	34	27f	24e	21d	25e	28f	35	36
$10^4$ H. (ber.) . . . . .	153	221	250	299	498	528	584	863	901	925	944	1183	1183	2025	2306	2416	4126	4095
$10^4$ H. (gem.) . . . . .	—	139	—	—	—	245	338	479	—	931	—	867	762	2004	1786	1857	—	—
$10^5$ k . . . . .	15	34	10	81	56	13	39	30	91	112	81	89	52	263	154	254	592	674
$10^3$ $\frac{k}{CH}$ (ber.) . . . . .	10	16	4	27	11	3	7	4	10	12	9	8	4	13	7	11	14	17
$10^3$ $\frac{k}{CH}$ (gem.) . . . . .	—	25	—	—	—	5	12	6	—	12	—	10	7	13	9	14	—	—
$10^4$ Äquival. HCl. . . . .	—	—	—	206	431	—	—	461	907	905	905	903	919	2165	2241	2167	4554	4556
Mittel $\left\{ \begin{array}{l} H_4P_2O_7 \dots \\ H_3PO_4 \dots \end{array} \right.$	334	294	564	216	252	1866	1244	1612	192	182	276	882	1184	156	1044	1690	282	160
Äquival. $\left\{ \begin{array}{l} H_4P_2O_7 \dots \\ H_3PO_4 \dots \end{array} \right.$	211	941	513	348	329	118	3637	491	454	1106	1012	4218	1166	1146	1345	3039	964	458

auf ger  
über Py  
überha  
ihres A  
und M  
Angabe  
Zusamm  
Egidi  
Geschw  
in den  
gleich g

Metasäure

Pyrosäure

Metasäure

Pyrosäure

B

Werte  
nicht e  
Egidi  
minderu  
erwarte  
die eig  
Pyrosä  
ziehen  
Pyro- u  
bis 25°  
auch ei  
Versuch  
0·1339  
versuch  
Verglei  
ergibt,  
Pyrosä  
daß die  
Balare  
Metasä



auf genaue Definition des Ausgangsmaterials. Was die Versuche über Pyrosäure anbelangt, so machen Montemartini und Egidi überhaupt keine näheren Angaben über die Art und Herstellung ihres Ausgangsmaterials, während, wie allerdings viel später Holt und Myers (l. c.) zeigen konnten, auch bei dieser Säure solche Angaben von großer Wichtigkeit sind. Im folgenden sei eine kurze Zusammenstellung gegeben von einigen von Montemartini und Egidi einerseits und in vorliegender Arbeit anderseits gefundenen Geschwindigkeitskonstanten, bei denen nicht allzu große Unterschiede in den verwendeten Säurekonzentrationen einen beiläufigen Vergleich gestatten.

## Angaben von Montemartini und Egidi:

	Äquival. $H_3PO_4$ nach der Hydratisierung	$k$
Metasäure 23 bis 25° .....	{ 0·0858	0·00139
	{ 0·1766	0·00160
Pyrosäure 19° .....	{ 0·1062	0·00129
	{ 0·9497	0·00215

## In vorliegender Arbeit gefunden (alles bei 25°):

	Äquival. $H_3PO_4$ nach der Hydratisierung	$k$
Metasäure .....	0·2892	0·00113
Pyrosäure .....	{ 0·1382	0·00034
	{ 0·5503	0·00039

Bei der Metasäure stimmen die in beiden Arbeiten erhaltenen Werte annähernd überein. Anders ist es bei der Pyrosäure, wo nicht einmal die Größenordnung stimmt, da Montemartini und Egidi trotz einer um 6° niedrigeren Temperatur, die eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa die Hälfte hätte erwarten lassen, vier- bis fünfmal größere Koeffizienten finden, als die eigenen Messungen ergeben haben. In ihrer Arbeit über die Pyrosäure haben Montemartini und Egidi auch einen Vergleich ziehen wollen zwischen den Hydratisierungsgeschwindigkeiten von Pyro- und Metaphosphorsäure. Da sie aber die Metasäure bei 23 bis 25° untersuchten, die Pyrosäure jedoch bei 19°, so setzten sie auch einen Versuch mit Metasäure bei 19° an. Das Resultat dieses Versuches war: Äquivalente ( $H_3PO_4$ ) nach der Hydratisierung 0·1339,  $k = 0·000648$ . Aus dem Ergebnis dieses einzigen Kontrollversuches ziehen die genannten Autoren folgenden Schluß: »Ein Vergleich von Meta- und Pyrosäure unter denselben Bedingungen ergibt, daß die Metasäure sich weit langsamer hydratisiert als die Pyrosäure.« Doch ist es von vornherein ziemlich unwahrscheinlich, daß die Pyrosäure sich rascher hydratisiert als die Metasäure, denn Balareff (l. c.) gibt an, daß dort, wo bei der Hydratisierung der Metasäure Pyrosäure als Zwischenprodukt erscheint, diese letztere

bedeutend später verschwindet als die Metasäure. Außerdem kann man vielleicht auch aus der Haltbarkeit der Salze in wässriger Lösung gewisse Analogieschlüsse ziehen, denn in wässriger Lösung zeigen die Alkalimetaphosphate eine, absolut gemessen zwar kleine, doch außerordentlich viel größere Umwandlungsgeschwindigkeit in Orthophosphate als die Alkalipyrophosphate, deren Umwandlung erst in jüngster Zeit durch Balareff<sup>1</sup> festgestellt werden konnte. Man kann daraus mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit den Schluß ziehen, daß die Pyrosäure selbst auch haltbarer in wässriger Lösung ist als die Metasäure, ebenso könnten die bereits oben angeführten Beobachtungen Langhelds als Argument dafür dienen. Diese Vermutungen werden nun durch vorliegende Arbeit vollauf bestätigt. Wie aus obigen Zusammenstellungen hervorgeht, läßt sich nicht daran zweifeln, daß die Pyrosäure sich weit langsamer hydratisiert als die Metasäure.

### Die Beschleunigung der Umwandlung des neutralen Natriummetaphosphats.

Bereits Sabatier (l. c.) hat die Tatsache festgestellt, daß das Natriummetaphosphat in wässriger Lösung sich sehr langsam in Orthophosphat umwandelt und daß diese Reaktion durch überschüssiges Alkali beschleunigt wird. Es wurden folgende zwei Versuche angestellt: Eine zirka 0·1 normale Natriummetaphosphatlösung wurde mit 0·2 und 0·4 normaler Natronlauge im 25° Thermostaten aufbewahrt und in längeren Zeitintervallen untersucht. Da das Natriummetaphosphat ebenso wie die Metaphosphorsäure selbst in hohem Grade zur Polymerisation neigt und die Vorgeschichte des Ausgangsmaterials auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit sehr beeinflußt (Berthelot und André), so sei kurz die Herstellungsart dieser Lösungen angegeben. Durch Auflösen von Phosphorpentoxyd in eisgekühltem Wasser wurde wie gewöhnlich eine Metaphosphorsäurelösung hergestellt, zu der dann eine abgemessene Menge einer Natronlauge von bekanntem Gehalt zufließen gelassen wurde. Nach der Gleichung  $\text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_2\text{PO}_4$  muß eine Abnahme der Alkalinität der Lösung stattfinden. Diese erfolgt tatsächlich, und zwar bei dem Versuch mit zirka 0·4 normaler Natronlauge mit größerer Geschwindigkeit als bei dem mit zirka 0·2 normaler Natronlauge, wie ein Blick auf nachfolgende Tabelle lehrt.

0·1052 Äquival.  $\text{HPO}_3$  + 0·3180 Äquival. NaOH:

Zeit (Stunden).....	263·5	383·5	768	1489	2255	3680	5904	6963
$a-x$ .....	8·14	7·91	7·89	7·96	7·57	7·46	7·28	7·11
$k \times 10^{+5}$ .....	8·1	8·8	4·5	2·1	2·3	1·6	1·2	1·1

0·1052 Äquival.  $\text{HPO}_3$  + 0·5285 Äquival. NaOH:

Zeit (Stunden).....	385	768	1489	1510	3677	5904	6963
$a-x$ .....	5·29	4·95	5·48	5·38	5·35	4·76	4·60
$k \times 10^{+5}$ .....	18·3	12·9	3·7	4·2	1·8	2·0	1·9

<sup>1</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 118, 123 (1921).



Zur Bestimmung des Endwertes wurde eine Probe mit einer abgemessenen Menge überschüssiger Salzsäure versetzt und dann so lange gekocht wie bei der freien Metasäure. Hierauf wurde mit Natronlauge zurücktitriert und die zuerst zugesetzte Salzsäuremenge abgerechnet.

Die  $k$  wurden wieder nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen gerechnet. Sie zeigen einen absteigenden Gang, dessen Ursache ebenso wie bei der freien Metasäure darin zu suchen sein dürfte, daß beim Auflösen von Phosphorpentoxyd in Wasser mehrere Polymerisationsstufen der Metasäure entstehen, die dann die analogen Salze liefern, welche sich gleichzeitig, aber mit verschiedener Geschwindigkeit umwandeln. Ferner dürfte, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit wechselnder NaOH-Konzentration zunimmt, erstere durch die OH-Ionen beschleunigt werden.

### Verhalten der Alkalipyrophosphate in wässriger Lösung.

Eine 0.1 molare Lösung von Natriumpyrophosphat wurde sowohl ohne als auch mit Zusatz von NaOH in 0.05, beziehungsweise 0.25 normaler Konzentration bei 25° aufbewahrt, von Zeit zu Zeit Proben entnommen und bei der reinen Salzlösung die elektrische Leitfähigkeit, bei den mit Natronlauge versetzten Lösungen ihr Alkalititer festgestellt. Nachstehend die erhaltenen Zahlen:

0.1 molar  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  allein:

Zeit (Tage).....	0	190
K .....	0.01847	0.01900

0.1 molar  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.05$  norm. NaOH:

Zeit (Tage).....	0	59	191
$\text{cm}^3$ HCl .....	5.78	5.70	5.73

0.1 molar  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.25$  norm. NaOH:

Zeit (Tage).....	0	59
$\text{cm}^3$ HCl .....	27.19	27.22

In einem Gefäß von gleichem Material stieg im Laufe von 190 Tagen das K von destilliertem Wasser von  $1.15 \times 10^{-5}$  auf  $1.86 \times 10^{-5}$ . Beim Versuch mit dem neutralen Salz nimmt das K zwar im Verlauf von 190 Tagen etwas zu, jedoch in so geringem Maße, daß sich daraus kein Schluß ziehen läßt. Der Titer, der an NaOH 0.05, beziehungsweise 0.25 normalen Lösung bleibt bei Zimmertemperatur durch 6, beziehungsweise 2 Monate innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler unverändert. Aus diesen drei Versuchen läßt sich also der Schluß ziehen, daß unter den Versuchsbedingungen das Natriumpyrophosphat sich weder allein noch in Berührung mit selbst starker Natronlauge merklich zu Ortho-

phosphat hydratisiert. Durch langes Kochen geht allerdings, wie Balareff (l. c.) in jüngster Zeit zeigen konnte, das Pyrophosphat in Orthophosphat über.

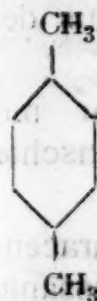
### Zusammenfassung.

Es wurden Metaphosphorsäurelösungen allein und mit wechselnden Mengen Salzsäure untersucht und nachfolgende Feststellungen gemacht. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im allgemeinen proportional zur H-Ionenkonzentration zu, doch zeigen sich auch stärkere Abweichungen von dieser Proportionalität. In ungefähr der Hälfte der einzelnen Versuchsreihen weisen die Geschwindigkeitskonstanten einen absteigenden Gang auf, was durch das Vorhandensein verschiedener Polymerisationsstufen der Metaphosphorsäure zu erklären versucht wird. Das Auftreten von Pyrophosphorsäure als Zwischenprodukt kann nicht festgestellt werden. Die bereits von Sabatier beobachtete Tatsache, daß die Umsetzung des Natriummetaphosphats in Orthophosphat durch überschüssiges Alkali beschleunigt wird, kann bestätigt werden, ebenso, daß diese Beschleunigung mit zunehmender Natronlaugekonzentration zunimmt. Unter gleichen Bedingungen wurden Lösungen von Pyrophosphorsäure allein und mit wechselnden Salzsäuremengen untersucht. Auch hier besteht anscheinende Proportionalität zwischen H-Ionenkonzentration und Hydratisierungsgeschwindigkeit, doch kommen ebenfalls größere Abweichungen vor. Gemische von Pyrophosphorsäure und Salzsäure zeigen eine abnorm geringe elektrische Leitfähigkeit, was auf das Zustandekommen einer Verbindung zwischen Pyrophosphorsäure und Salzsäure schließen läßt. Es wird festgestellt, daß im Verlaufe von mehr als einem halben Jahr bei 25° das Natriumpyrophosphat in wässriger Lösung sich weder allein noch in Berührung mit Natronlauge in Orthophosphat umwandelt. Bei der Herstellung der kristallisierten Pyrophosphorsäure wurde gefunden, daß man in kürzerer Zeit, als Giran angab, zu derselben gelangen kann. Im Gegensatz zu den Angaben von Montemartini und Egidi wird gezeigt, daß sich die Pyrophosphorsäure nicht mit größerer Geschwindigkeit hydratisiert als die Metasäure, sondern mit bedeutend geringerer. Die von den beiden Autoren für die Pyrosäure erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind viel zu hoch, während die für die Metasäure mitgeteilten bestätigt werden können.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Kailan für die Anregung dieser Arbeit und das fördernde Interesse, das er ihrer Ausführung entgegenbrachte, meinen herzlichen Dank zu sagen.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.

Anzahl  
geföhrt  
Monat  
Arbeit  
von P  
im Si





# Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe

## V. Mitteilung

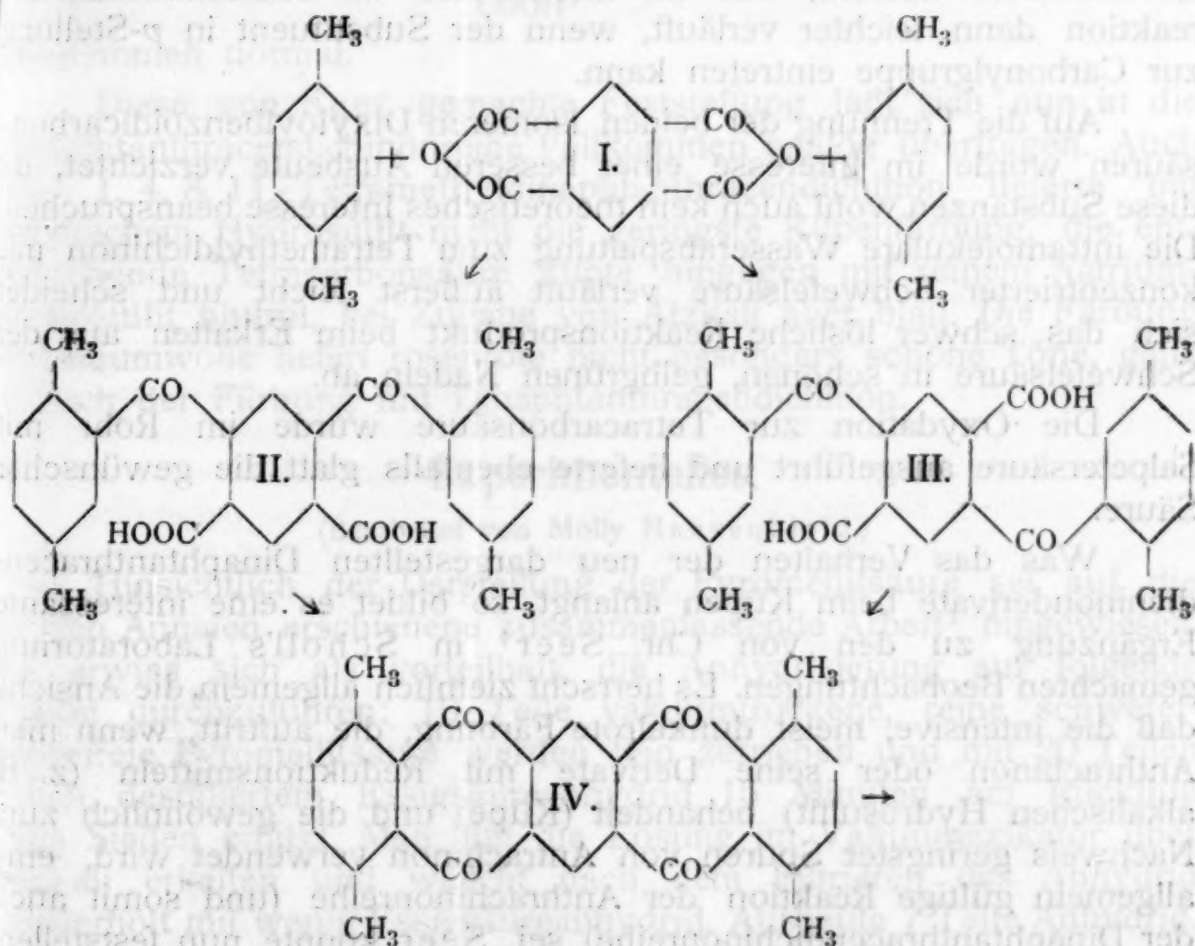
Von

Ernst Philippi und Reinhard Seka

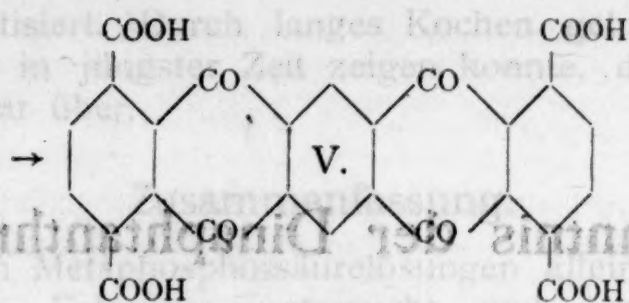
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Der Ausbau der Dinaphtanthracenreihe hatte bisher zu einer Anzahl von Derivaten, hauptsächlich vom Dinaphtanthracendichinon geführt, über die bereits in einer Reihe von Mitteilungen in diesen Monatsheften<sup>1</sup> berichtet wurde. Inzwischen sind die diesbezüglichen Arbeiten weitergegangen und soll im folgenden die Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit *p*-Xylol beschrieben werden, die wir im Sinne nachstehenden Reaktionsschemas bewerkstelligen konnten:



<sup>1</sup> M., 32, 631 (1911); M., 34, 705 (1913); M., 35, 21 (1914); M., 42, 3 (1921).



Die Anwendung von *p*-Xylol zur Gewinnung der ersten bekannten Methyl- und Carboxylderivate der Dinaphtanthracenreihe wurde deshalb in Betracht gezogen, weil einerseits die Kondensation mit Toluol nicht zum gewünschten Ziele geführt hatte (II. Mitteilung), worauf wir in der folgenden Arbeit noch zurückkommen werden, andererseits im Falle des *p*-Xylols beide entstehenden isomeren Dixyloylbenzoldicarbonsäuren zum selben tetramethylierten Dinaphtanthracenchinon führen mußten, ohne daß eine Komplikation des Reaktionsverlaufes durch verschiedene Möglichkeiten beim Ringschluß zu befürchten gewesen wäre.

Der Reaktionsverlauf entsprach auch tatsächlich den gehegten Erwartungen. Die Friedl-Crafts'sche Reaktion mit dem *p*-Xylol verlief ziemlich glatt, es ist aber gutes Rühren und höhere Temperatur wie bei Anwendung von Benzol erforderlich (75°). Es stimmt dies mit den Beobachtungen von anderen Experimentatoren im hiesigen Laboratorium überein, daß im allgemeinen die Aluminiumchloridreaktion dann leichter verläuft, wenn der Substituent in *p*-Stellung zur Carbonylgruppe eintreten kann.

Auf die Trennung der beiden isomeren Dixyloylbenzoldicarbonsäuren wurde im Interesse einer besseren Ausbeute verzichtet, da diese Substanzen wohl auch kein theoretisches Interesse beanspruchen. Die intramolekulare Wasserabspaltung zum Tetramethyldichinon mit konzentrierter Schwefelsäure verläuft äußerst leicht und scheidet sich das schwer lösliche Reaktionsprodukt beim Erkalten aus der Schwefelsäure in schönen, gelbgrünen Nadeln ab.

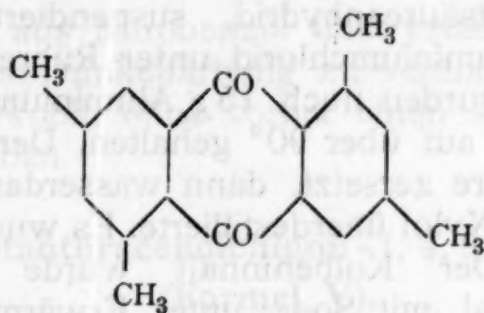
Die Oxydation zur Tetracarbonsäure wurde im Rohr mit Salpetersäure ausgeführt und lieferte ebenfalls glatt die gewünschte Säure.

Was das Verhalten der neu dargestellten Dinaphtanthracendichinonderivate beim Küpen anlangt, so bildet es eine interessante Ergänzung zu den von Chr. Seer<sup>1</sup> in Scholl's Laboratorium gemachten Beobachtungen. Es herrscht ziemlich allgemein die Ansicht, daß die intensive, meist dunkelrote Färbung, die auftritt, wenn man Anthrachinon oder seine Derivate mit Reduktionsmitteln (z. B. alkalischen Hydrosulfit) behandelt (Küpe) und die gewöhnlich zum Nachweis geringster Spuren von Anthrachinon verwendet wird, eine allgemein gültige Reaktion der Anthrachinonreihe (und somit auch der Dinaphtanthracendichinonreihe) sei. Seer konnte nun feststellen,

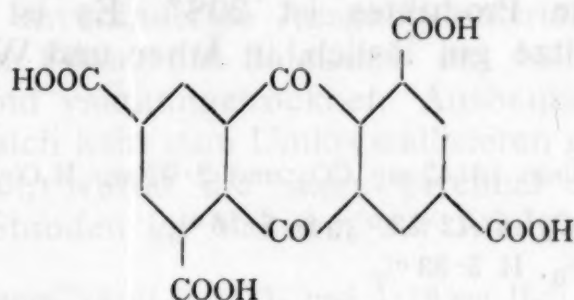
<sup>1</sup> (1901) M., 33, 535 (1912); C 1912, II, 512.



daß diese Reaktion ausbleibt, wenn sich in Nachbarschaft der CO-Gruppen gewisse andere Gruppen, z. B. Methylgruppen, befinden. So fehlt z. B. dem 1,3,5,7-Tetramethylanthrachinon,



bei dem sich in benachbarter Stellung zu jeder CO-Gruppe eine Methylgruppe befindet, die Fähigkeit zur Bildung einer gefärbten Küpe vollständig, ein Beweis, daß die Reduzierbarkeit der Carbonyle behindert ist. Interessant ist ferner, daß nicht jede andere Gruppe ähnlich wie die Methylgruppe wirkt, so küpt z. B. das Carboxylderivat



vollkommen normal.

Diese von Seer gemachte Feststellung läßt sich nun in die Dinaphtanthracendichinonreihe vollkommen analog übertragen. Auch das 1,4,8,11-Tetramethyldinaphtanthracendichinon lieferte mit alkalischem Hydrosulfit nicht die geringste Küpenfärbung, die entsprechende Tetracarbonsäure küpte hingegen mit reinem Natriumhydrosulfit blutrot, bei Zugabe von Ätzkali aber blau. Die Färbung auf Baumwolle liefert rosenrote nicht besonders schöne Töne, ganz ähnlich der Färbung mit Dinaphtanthracendichinon.

### Experimentelles.

(Bearbeitet von Molly Hausenbichl.)

Hinsichtlich der Darstellung der Pyromellitsäure sei auf die in den Annalen erschienene zusammenfassende Arbeit<sup>1</sup> hingewiesen. Es erwies sich als vorteilhaft, die Anhydrierung auf folgende Weise durchzuführen: 10 Teile vakuumtrockene, reine schwefelsäurefreie Pyromellitsäure werden fein zerrieben und mit 20 Teilen frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 15 Minuten am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man läßt die Lösung im Vakuumexikator über Ätzkali erkalten und wäscht nach dem Filtrieren das Anhydrid wiederholt mit wenig Essigsäureanhydrid. Ausbeute 7 Teile Anhydrid, inklusive aufgearbeitete Mutterlaugen.

<sup>1</sup> Ann., 428 (1922).

**1, 5-Di-(*p*-xyloyl)-benzol-2, 4-dicarbonsäure (Formel II).****1, 4-Di-(*p*-xyloyl)-benzol-2, 5-dicarbonsäure (Formel III).**

10 g Pyromellitsäureanhydrid, suspendiert in 80 g *p*-Xylol wurden mit 20 g Aluminiumchlorid unter Rühren auf 75° erwärmt. Nach 1½ Stunden wurden noch 15 g Aluminiumchlorid hinzugefügt, die Temperatur aber auf über 90° gehalten. Der Kolbeninhalt wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, dann wasserdampfdestilliert, wobei das überschüssige *p*-Xylol überdestillierte. Es wurden so 60 g *p*-Xylol zurückgewonnen. Der Kolbeninhalt wurde nun filtriert, der Niederschlag zweimal mit Soda unter Erwärmen behandelt, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure gefällt, wobei das Säuregemisch als reinweißer voluminöser Niederschlag ausfiel. Die Ausbeute an rohem Säuregemisch betrug 16.5 g (80 % der Theorie). Das Rohprodukt wurde aus Eisessig zweimal umkrystallisiert, im Vakuum bei 140° getrocknet und analysiert. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Produktes ist 298°. Es ist in Alkohol und Eisessig in der Hitze gut löslich, in Äther und Wasser sehr wenig löslich.

6.215 mg Substanz gaben 16.47 mg CO<sub>2</sub> und 2.97 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>: C 72.53 %, H 5.16 %;

gef.: C 72.30 %, H 5.33 %.

**1, 4, 8, 11-Tetramethyl-5, 7, 12, 14-dinaphtanthracendichinon (Formel IV).**

0.5 g des aus Eisessig umkrystallisierten Säuregemisches wurden mit 8 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (Dichte 1.84) im Kölbchen bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr 1½ Stunden am Wasserbad erwärmt. Beim Zufügen der Schwefelsäure trat zunächst gelbrote Färbung ein, die beim Erwärmen intensiver wurde. Am Ende war das Reaktionsgemisch dunkelbraun; es fielen beim Erkalten nadelförmige Krystalle aus. Der Krystallbrei wurde mit Eisstücken versetzt, der weißgrünliche Niederschlag filtriert und mit Soda behandelt, um etwa vorhandene unkondensierte und halbkondensierte Substanz in Lösung zu bringen. Nun wurde filtriert und der grünlichgelbe Körper im Vakuum getrocknet.

Bei der Wiederholung dieses Versuches wurden aus 10.5 g des Säuregemisches unter den gleichen Versuchsbedingungen 8 g vakuumtrockenes Tetramethyl-dinaphtanthracendichinon (80 % der Theorie) erhalten. Der Körper erwies sich in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, war nur in Nitrobenzol und Anilin in der Hitze löslich. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, das Nitrobenzol durch Kochen mit Alkohol am Rückflußkühler extrahiert, bei 170° im Vakuum getrocknet und analysiert.



II). 0.73 mg Substanz gaben 19.45 mg CO<sub>2</sub> und 2.55 mg H<sub>2</sub>O.

III). Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: C 79.16 %, H 4.59 %;  
gef.: C 78.84 %, H 4.24 %.

*p*-Xylo...  
erwärm...  
zugefügt...  
alt wurde...  
t, wobei...  
*p*-Xylo...  
ert, de...  
elt, von...  
wobei...  
ausfiel...  
% de...  
tallisiert...  
elzpunk...  
nol und...  
r wenig...

Der zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisierte Körper beginnt sich bei 340° unter Dunkelfärbung zu verändern und ist bei 385° fast vollständig verkohlt, ohne vorher einen scharfen Schmelzpunkt aufgewiesen zu haben.

#### VI. Mitteilung

### 5, 7, 12, 14-Dinaphtanthracendichinon - 1, 4, 8, 11-tetracarbonsäure (Formel V).

1.57 g Tetramethyl-dinaphtanthracendichinon wurden mit 25 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (Dichte 1.12) und 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure im Rohr 10 Stunden auf 225 bis 230° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde zur Vertreibung der Salpetersäure am Wasserbade nach Zufügen von Wasser wiederholt eingedampft. Der Rückstand mit Soda behandelt, vom unveränderten Ausgangsmaterial abfiltriert und aus dem dunkelroten Filtrat mit Salzsäure ein hellgelber Niederschlag gefällt, filtriert und vakuumgetrocknet. Ausbeute 1.6 g, etwa 70 % der Theorie. Da sich kein zum Umkrystallisieren geeignetes Lösungsmittel finden läßt, wurde die Säure zweimal umgefällt, sorgfältig gewaschen, 10 Stunden im Vakuum zur Analyse getrocknet.

6.32 mg Substanz gaben 14.01 mg CO<sub>2</sub> und 1.16 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>O<sub>12</sub>: C 60.70 %, H 1.96 %;  
gef.: C 60.47 %, H 2.05 %.

Bei 280° beginnt das doppelt umgefällte Produkt sich dunkel zu färben, bei 325° sieht es verkohlt aus, ohne vorher zu schmelzen. Im Gegensatz zum Tetramethyl-dinaphtanthracendichinon küpt die Tetracarbonsäure mit Natriumhydrosulfit unter Tiefdunkelrotfärbung. Mit Ätzkali geht die Färbung in Tiefblau über. Baumwolle wird von der Tetracarbonsäure wie vom nichtsubstituierten Dinaphtanthracendichinon schwach rosenrot angefärbt.

Anthracen. Diese vier Wege, von denen wieder jeder einzelne vielfacher Modifikationen und Kombinationen fähig ist, lassen sich am besten folgendemaßen charakterisieren:

1. Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid und substituierten Anolen.
2. Synthese aus substituiertem Pyromellithsäureanhydrid und Anolen.
3. Synthese aus 2, 3-Anthrachinondicarbonsäureanhydrid und Anolen.
4. Direkte Substitution im Dinaphtanthracendichinon.

1. Rastig, Journ. prakt. Chem. 44 (1900), 341; Ber. Chem. Ges. 33, 1000.





# Zur Kenntnis der Dinaphtanthracenreihe

## VI. Mitteilung

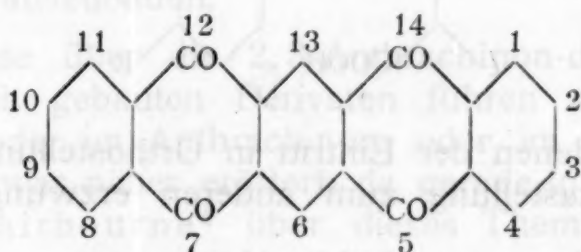
Von

Ernst Philippi und Reinhard Seka

Aus dem II. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Um zu Derivaten des linearen Dinaphtanthracendichinon zu gelangen, stehen im Allgemeinen vier prinzipiell verschiedene Wege offen, wenn man von dem von Russig und Hartenstein<sup>1</sup> zum erstenmal beschrittenen Wege (Kondensation von Naphtochinon-carbonsäure) absieht. Alle diese Wege führen, da der Stammkohlenwasserstoff nur schwer zugänglich und nicht stabil ist, über das viel bequemer zu handhabende Dichinon



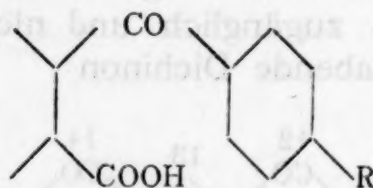
wie ja auch dem Anthrachinon in den meisten Fällen eine größere Bedeutung zukommt wie dem Stammkohlenwasserstoff desselben, dem Anthracen. Diese vier Wege, von denen wieder jeder einzelne mannigfacher Modifikationen und Kombinationen fähig ist, lassen sich am besten folgendermaßen charakterisieren:

1. Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid und substituierten Benzolen.
2. Synthese aus substituiertem Pyromellithsäureanhydrid und Benzol.
3. Synthese aus 2, 3-Anthrachinondicarbonsäureanhydrid und Benzol.
4. Direkte Substitution im Dinaphtanthracendichinon.

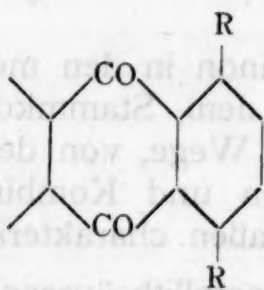
<sup>1</sup> Russig, Journ. prakt. Ch. 62, 44 (1900). Hartenstein, Diss. Jena, 1892.

Der Zweck vorliegender Arbeit soll nun sein, das bisherig experimentelle Material, soweit es schon veröffentlicht wurde (Literatur siehe in der voranstehenden Mitteilung), hier zusammenzufassen und zu diskutieren, beziehungsweise neue experimentelle Daten zu erbringen.

Der erste Weg, nämlich die Synthese aus Pyromellithsäureanhydrid und substituierten Benzolen über die intermediär entstehenden betreffenden Dibenzoyl-benzoldicarbonsäuren, erscheint auf den ersten Blick am zweckmäßigsten, namentlich seit die Pyromellithsäure zu den relativ leicht und billig herzustellenden Ausgangsmaterialien zu zählen ist. Er führt zu in den beiden äußersten Ringen substituierten Derivaten. In experimenteller Hinsicht stießen wir aber auf manche Schwierigkeiten, die eine gewisse Gesetzmäßigkeit nicht verkennen ließen. Als substituierte Benzole zogen wir bisher Toluol, *o*- und *p*-Xylol, Anisol, Hydrochinondimethyläther, Brombenzol und Thiophen in den Kreis unserer Untersuchungen. Hierbei sind wieder zwei verschiedene Reaktionstypen zu unterscheiden, nämlich solche, bei denen die Anlagerung des neuen Benzolringes in *p*-Stellung zur Carbonylbindung in Analogie mit den bei den Anthrachinonsynthesen herrschenden Verhältnissen anzunehmen ist (der Raumersparnis halber sei nur die Hälfte des im allgemeinen symmetrisch gebauten Moleküls wiedergegeben),



und solche, bei denen der Eintritt in Orthostellung zu einem Substituenten, in Metastellung zum anderen erzwungen werden muß



Ersteres ist bei den von uns untersuchten Beispielen beim Toluol, *o*-Xylol, Anisol und Brombenzol der Fall, letzteres beim *p*-Xylol und beim Hydrochinondimethyläther.

Betrachten wir vorerst die vier erwähnten Fälle (Typus Toluol), so sehen wir, daß die erste Phase der Reaktion, nämlich die zu den Carbonsäuren führende Aluminiumchloridreaktion glatt, schon bei niedriger Temperatur und in guter Ausbeute verläuft. Bei der zweiten Phase der intramolekularen Wasserabspaltung zum Ring-



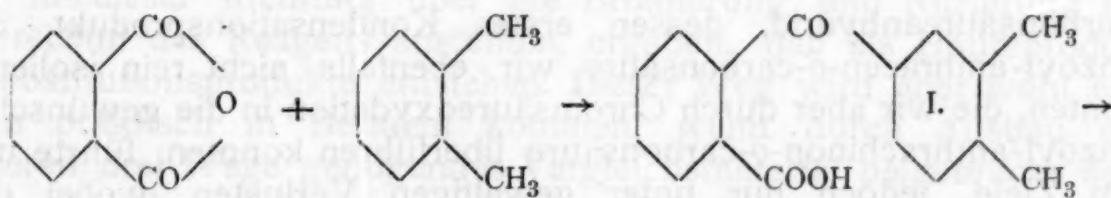
schluß ergibt schon die theoretische Überlegung die Schwierigkeit, daß isomere Dinaphtanthracene (Substitution entweder in 2, 9- oder 2, 10-Stellung — siehe die erste Formel) entstehen, deren Trennung voraussichtlich große Schwierigkeiten bereitet. Bei der praktischen Erprobung zeigte es sich aber, daß der Ringschluß beim Toluol, *o*-Xylol und Anisol überhaupt nicht, beim Brombenzol aber nur in mäßiger Ausbeute durchführbar war. Hierbei wurde als wasserentziehendes Mittel nicht nur Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen, sondern beim Toluol auch Chlorzink und beim *o*-Xylol der Umweg über das Säurechlorid<sup>1</sup> vergebens versucht.

Was den zweiten Typus (Paraxylo!, Hydrochinon-dimethyläther) anlangt, so verläuft zwar der erste Schritt wesentlich schwerer, man muß die Friedl-Craft'sche Reaktion bei höherer Temperatur ausführen und für gutes Umrühren sorgen, hingegen geht der Ringschluß — wie wir es wenigstens beim *p*-Xylol, über welches in der vorangehenden Mitteilung berichtet wurde, feststellen konnten — leicht und in guter Ausbeute vonstatten.

Über den zweiten eingangs erwähnten Weg, nämlich die Synthese aus substituierter Pyromellithsäure und Benzol, konnten wir bisher noch keine Erfahrungen sammeln, da uns die Darstellung substituierter Pyromellithsäuren erst in jüngster Zeit gelungen ist.<sup>2</sup> In der Literatur findet sich jedoch die Angabe von Mills,<sup>3</sup> daß die Einwirkung von Uvitinsäureanhydrid auf Benzol glatt zum erwarteten 1, 3-Dinaphtanthracendichinon führt. Wir beabsichtigen daher diesen zu im mittelsten Ringe substituierten Derivaten führenden Weg weiter auszubauen.

Die Synthese über die 2, 3-Anthrachinon-dicarbonsäure, die zu unsymmetrisch gebauten Derivaten führen sollte (wobei der Substituent entweder im Anthrachinon- oder im Benzolrest sitzen kann), sei hier etwas näher erörtert, da gerade in jüngster Zeit eine Arbeit von A. Fairbourne<sup>4</sup> über dieses Thema erschienen ist, deren Inhalt uns erst nach Abschluß unserer Versuche bekannt wurde.

Unsere Absicht war, im Sinne folgender Reaktionsgleichung vorzugehen:

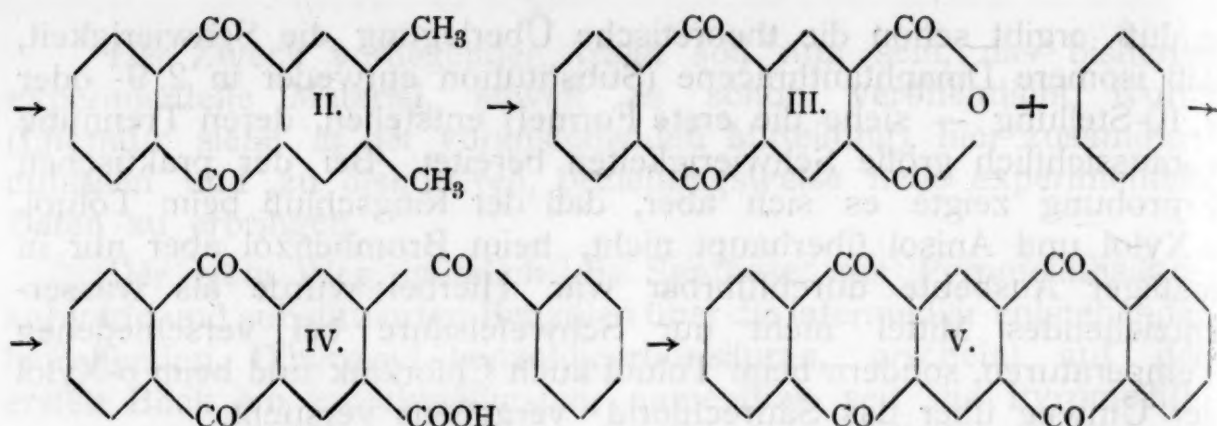


<sup>1</sup> Journ. f. prakt. Ch. 102, 358 (1921).

<sup>2</sup> Annalen. 428, 286 (1922).

<sup>3</sup> Journ. Chem. Soc. CL. 2194 (1912).

<sup>4</sup> Journ. Chem. Soc. CXIX., 1573 (1921).



Der Weg bis zum Anthrachinon-2,3-dicarbonensäureanhydrid konnte laut mehrfacher älterer Literaturangaben<sup>1</sup> als gesichert gelten und konnten wir die entsprechenden Befunde auch im allgemeinen bestätigen und das genannte Anhydrid (Formel III) auch durch die Elementaranalyse identifizieren.

Inzwischen erschien die oben erwähnte Arbeit von Fairbourne. Dieser konnte auf Grund sorgfältig und exakt ausgeführter Versuche zeigen, daß entgegen den älteren Literaturangaben die Kondensation der *o*-3,4-Dimethylbenzoyl-benzoesäure nicht lediglich im Sinne des obigen Schemas zum 2,3-Dimethylantrachinon führt, sondern daß auch nebenbei beim Ringschluß in geringerer Menge stets noch 1,2-Dimethylantrachinon entsteht. Wie Fairbourne feststellen konnte, liegt der Schmelzpunkt der 2,3-Verbindung bei 208°, derjenige der 1,2-Verbindung bei 150°. Dies erklärt auch, warum die Schmelzpunktangaben der älteren Autoren in bezug auf diesen Körper differieren (Elbs und Eurich geben z. B. 183° an, sie hatten eben ein Gemisch beider Substanzen in Händen). Unser Produkt, mit dem wir die weiteren Versuche anstellten, schmolz bei 205°, scheint also nur in sehr geringem Grade durch die Isomere verunreinigt gewesen zu sein.

Was aber die weitere Verfolgung des eben skizzierten Weges anlangt, nämlich die Paarung des Anthrachinon-2,3-dicarbonensäureanhydrids mit Benzol mit Hilfe der Friedl-Crafts'schen Reaktion, so konnten wir die erwartete Benzoyl-anthrachinon-*o*-carbonsäure trotz aller Bemühungen nicht isolieren, ein Mißerfolg, der auch Fairbourne beschieden war. Erst der Umweg über das Anthracen-dicarbonensäureanhydrid, dessen erstes Kondensationsprodukt, die Benzoyl-anthracen-*o*-carbonsäure wir ebenfalls nicht rein isolieren konnten, die wir aber durch Chromsäureoxydation in die gewünschte Benzoyl-anthrachinon-*o*-carbonsäure überführen konnten, führte uns zum Ziele, jedoch nur unter gewaltigen Verlusten, wobei das schließlich resultierende Endprodukt noch immer nicht scharf stimmende Analysenwerte und den unscharfen Schmelzpunkt 275°

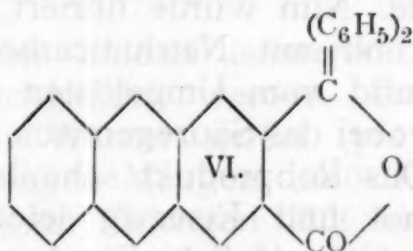
<sup>1</sup> Elbs, Journ. f. prakt. Ch. 41, 6 (1890). Willgerodt, Maffezoli, Journ. f. prakt. Ch. 82, 208 (1910).



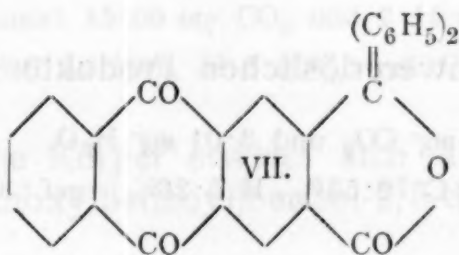
zeigte, während die reine 2-Benzoyl-anthrachinon-3-carbonsäure (von Philippi auf einem anderen Wege dargestellt, M. 34, 710 [1913]) erst zwischen 283 bis 285° schmilzt.

Während wir also den Umweg über die 2-Benzoyl-anthrachinon-3-carbonsäure zur Identifizierung wählten, verzichtete Fairbourn auf die Reindarstellung und benützte die Kondensation unter Ringschluß zum lin-Dinaphtanthracendichinon, die ihm anscheinend auch nur mit großen Verlusten gelang. Er gibt keine Ausbeuten an.

Wir trachten nun die Friedl-Crafts'sche Reaktion durch die Grignard'sche Reaktion zu ersetzen. Diese führte aber in unserem Falle nicht zu der gewünschten 2-Benzoyl-anthrachen-3-carbonsäure, sondern trotz Vermeidung eines Überschusses von Phenylmagnesiumbromid (oder Jodid) zu Körpern, die sich vom Phtalidtypus ableiten, in unserem Falle also zum Anthracen-2,3-dicarbonsäurediphenyl-phtalid:



das wir der sicheren Identifizierung halber in das entsprechende Anthrachinonderivat überführten:



Der letzte Weg, die direkte Substitution, hat von vornherein den Nachteil, daß aus theoretischen Überlegungen die Stellung des oder der Substituenten nicht vorauszusehen ist. Vorversuche, die wir in dieser Richtung über die Bromierung und Nitrierung mit Überschuß des Reagens anstellten, ergaben, daß als Hauptprodukt Disubstitutionsprodukte entstehen. Dieser Weg wird aber wohl erst dann praktisch in Betracht kommen, wenn durch Ausbau der anderen drei Wege genügendes Vergleichsmaterial beigebracht sein wird, um den Stellungsbeweis der Substituenten durchzuführen, oder wenn der glückliche Fall eintreten sollte, daß sich die Stellung der beiden Substituenten als im mittelsten Kern in *p*-Stellung etwa durch Überführung in ein Trichinon erweisen ließe.

Wir beabsichtigen die auf den weiteren Ausbau der Dinaphtanthracengruppe hinzielenden Arbeiten fortzusetzen und sehen uns

zur Veröffentlichung dieser noch unvollständigen Experimentalergebnisse lediglich aus äußeren Gründen veranlaßt.

### Experimentelles.

(Mitarbeitet von Wilhelm Figdor und Rudolf Nemeczek.)

#### Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit *o*-Xylol.

1, 5-Di(*o*-xyloyl)benzol-2, 4-dicarbonsäure.

1, 4-Di(*o*-xyloyl)benzol-2, 5-dicarbonsäure.

5 g Pyromellithsäureanhydrid wurde in 80 g *o*-Xylol suspendiert und portionsweise unter guter Rührung mit 20 g Aluminiumchlorid versetzt. Im Verlaufe von 3 Stunden wurde die Temperatur auf 100° gehalten. Der Kolbeninhalt wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und wasserdampfdestilliert, wobei das überschüssige *o*-Xylol zurückgewonnen wurde. Nun wurde filtriert, der Rückstand, eine braune Masse, wiederholt mit Natriumcarbonat-Natronlauge unter Erwärmen behandelt und vom Umgelösten abfiltriert; das Filtrat mit Salzsäure gefällt, wobei das Säuregemisch als weißer voluminöser Niederschlag ausfiel. Das Rohprodukt schmilzt bei 250°. Es ist in der Wärme in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther weniger leicht und in Benzol schwer löslich. Die Ausbeute betrug ungefähr 80% der Theorie. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert, wobei der in Eisessig schwerer lösliche Teil den Schmelzpunkt 312°, der leichtlöslichere Teil den Schmelzpunkt 250° zeigte.

Analyse des schwererlöslichen Produktes:

6.16 mg Substanz: 16.44 mg CO<sub>2</sub> und 3.01 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>: C 72.53%, H 5.26%; gef.: C 72.80%, H 5.46%.

#### Kondensationsversuch der Di(*o*-xyloyl)benzol-dicarbonsäuren.

Als sich Kondensationsversuche mit Schwefelsäure als erfolglos erwiesen hatten, wurde durch folgenden Umweg das Ziel zu erreichen versucht: 2 g des Säuregemisches wurden in Benzol suspendiert, durch Zusatz von Phosphorpentachlorid das Säuredichlorid gebildet, und nun durch Aluminiumchlorid der Ringschluß unter Chlorwasserstoffabspaltung zu erreichen getrachtet. Es trat zwar lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein, doch alle Versuche aus dem Reaktionsgemisch einheitliche Körper zu isolieren waren erfolglos.

#### Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Anisol.

2.5 g Pyromellithsäureanhydrid werden in 50 g Anisol suspendiert und 10 g Aluminiumchlorid unter guter Rührung in kleinen



Portionen hinzugefügt. Die Temperatur wurde durch etwa 2 Stunden auf 110 bis 120° erhalten. Die Aufarbeitung erfolgte in der gewöhnlichen Weise. Die Ausbeute betrug nach einmaligem Umfällen ungefähr 2.5 g vakuumtrockenes Rohprodukt. Es wies in seiner Löslichkeit ein für das Umkrystallisieren ungünstiges Verhalten auf und wurde deshalb durch wiederholtes Lösen in Soda, Kochen mit Tierkohle und Füllen mit Salzsäure gereinigt. Der Körper erweichte im Schmelzpunktrohr oberhalb 200° und war bei 250° schon geschmolzen. Er erwies sich bei Analyse als das Gemisch der beiden Dianisoyl-benzol-dicarbonsäuren.

6.320 mg Substanz: 15.35 mg CO<sub>2</sub> und 2.01 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>: C 66.500%, H 3.950%; gef.: C 66.260%, H 3.560%.

### 1, 4-Di-para-methoxybenzoyl-benzol-2, 5-dicarbonsäure.

Die Trennung der beiden isomeren Säuren konnte nach folgender Methode durchgeführt werden. Das Säuregemisch wird in sehr viel siedendem Wasser gelöst (pro Gramm etwa 1½ l Wasser) und von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen abfiltriert. Bei vorsichtigem Einengen läßt sich ein schwerer lösliches Produkt abscheiden, das bei ungefähr 305° schmilzt. Zweimaliges Umkrystallisieren dieses Körpers aus Eisessig führt zu einem Schmelzpunkt, der 311° nicht mehr übersteigt.

Analyse: 6.16 mg Substanz: 15.06 mg CO<sub>2</sub> und 2.15 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>: C 66.500%, H 3.950%; gef. C 66.700%, H 3.910%.

Der so erhaltene Körper erweist sich als die schwerer lösliche 1, 4-Di(para-methoxybenzoyl)benzol-2, 5-dicarbonsäure.

### 1, 5-Di-para-methoxybenzoyl-benzol-2, 4-dicarbonsäure.

Aus den eingengten Mutterlaugen ließ sich ein leichter löslicher Körper abscheiden, der einen Schmelzpunkt um 285° unter vorangehender Verfärbung aufwies.

Die Analyse ergab auf die schon durch ihre Eigenschaften angedeutete 1, 5-Di(para-methoxybenzoyl)benzol-2, 4-dicarbonsäure hinweisende Werte.

6.03 mg Substanz: 14.75 mg CO<sub>2</sub> und 2.27 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>: C 66.500%, H 3.950%; gef.: C 66.730%, H 4.210%.

Versuche durch Schwefelsäure den Ringschluß zu dem entsprechenden Dinaphthanthracendichinon zu erzielen, war ergebnislos.

### Kondensation von Pyromellithsäureanhydrid mit Hydrochinon- dimethyläther.

3 g Pyromellithsäureanhydrid und 23 g Hydrochinondimethyläther werden mit Schwefelkohlenstoff übergossen und 8 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Temperatur wurde in der ersten Stunde auf 60° gehalten, hierauf noch 2 g Aluminiumchlorid hinzugefügt und 1½ Stunden auf 70° erhitzt. Nun wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, der Schwefelkohlenstoff und der überschüssige Hydrochinondimethyläther mit Wasserdampf abgeblasen und der verbleibende Rückstand wiederholt mit Sodalösung ausgekocht, wobei sich nur ein ganz geringer Teil löste. Aus den Sodauszügen fällt mit Salzsäure eine geringe Menge eines grünlich gefärbten Produktes, das, mit Wasser gewaschen und getrocknet, bei 220° nach vorhergehendem Erweichen schmolz.

Die Analyse scheint auf die entsprechenden isomeren Di-(Hydrochinoyl)dimethyläther-benzol-dicarbonsäuren hinzuweisen.

6.78 mg Substanz: 15.58 mg CO<sub>2</sub> und 2.67 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>: C 63.10%, H 4.50%; gef. C 62.700%, H 4.400%.

### Kondensation von Anthracen-2, 3-dicarbonsäureanhydrid mit Benzol.

2 g Anthracen-2, 3-dicarbonsäure-anhydrid werden in 30 g Benzol suspendiert mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt und unter kräftiger Rührung 3 Stunden auf 80° erhitzt. Die anfangs rotbraune Lösung färbt sich beim Hinzufügen von Aluminiumchlorid violett. Hierauf wurde mit Eis- und Salzsäure zersetzt, das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und das Reaktionsprodukt, ein rotbrauner Lack, durch Umfällen zu reinigen versucht, da seine Löslichkeitsverhältnisse ein Umkrystallisieren nicht zuließen. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 130°.

6.69 mg Substanz: 19.6 mg CO<sub>2</sub> und 2.99 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: C 80.90%, H 4.320%, Asche 0.50%;

gef. C 79.930%, H 5.000%.

Die Unmöglichkeit, hier zu krystallisierten und eindeutig definierten Körpern zu gelangen, war die Veranlassung, obigen Körper der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig zu unterwerfen. Die Oxydation war nach zweistündigem Erhitzen am Wasserbad beendet. Nach dem Ausfällen mit Wasser wurde der gelbe Niederschlag aus 70%igen Essigsäure umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 275°. Die Analyse scheint auf die 2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure hinzuweisen. Mit alkalischer Hydrosulfitlösung gibt der Körper eine dunkelbraune Küpe.

6.04 mg Substanz: 16.29 mg CO<sub>2</sub> und 2.09 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>: C 74.140%, H 3.400%; gef. C 73.590%, H 3.880%.



### Kondensation von 2, 3-Anthracendicarbonsäureanhydrid mit Benzol nach Grignard.

Aus 3.5 g Brombenzol wurde mit 50 cm<sup>3</sup> absolutem Äther und 0.5 g Magnesium eine Grignard'sche Lösung hergestellt. 2.5 g Anthracen-2, 3-dicarbonsäureanhydrid werden zu ihr hinzugefügt und 3 Stunden bei Wasserbadtemperatur reagieren gelassen. Der ausfallende Grignardkörper wurde hierauf mit Eis zersetzt, mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung von überschüssigem Brombenzol und etwa gebildetem Diphenyl einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Reaktionsprodukt, eine bräunliche Masse, wurde wiederholt mit Natriumcarbonatlösung, der eine geringe Menge verdünnter Natronlauge zugesetzt war, in der Wärme digeriert. Von der Substanz gingen nur geringe Spuren in Lösung. Der alkaliunlösliche Rückstand wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierte schließlich ein gelber Körper, der einen Schmelzpunkt von 260° aufwies.

6.27 mg Substanz: 20.09 mg CO<sub>2</sub> und 2.64 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: C 87.01%, H 4.69%; gef. C 87.41%, H 4.69%.

Die Analyse erweist den Körper als Anthracen-2, 3-dicarbonsäure-diphenylphthalid (Formel VI).

Die Chromsäureoxydation dieses Körpers unter Anwendung von überschüssigem Chromsäureanhydrid in Eisessig war durch zweistündiges Erhitzen am Wasserbad vollendet. Die nunmehr dunkelgrüne Lösung wurde mit viel Wasser versetzt, wobei ein gelblicher Körper ausfällt. Nach mehrmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte er einen Schmelzpunkt von 200°. Mit alkalischer Hydrosulfitlösung küßt die Substanz dunkelbraun. Er ist in der Hitze in Alkohol und Benzol schwerer, in Eisessig und Nitrobenzol dagegen leicht löslich.

Die Analyse erweist ihn als das entsprechende Anthrachinon-2, 3-dicarbonsäure-diphenyl-phthalid (Formel VII).

6.54 mg Substanz: 19.33 mg CO<sub>2</sub> und 2.07 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>: C 80.8%, H 3.8%; gef.: C 80.63%, H 3.54%.

### Direkte Bromierung des Dinaphtanthracendichinons.

1 g zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiertes Dinaphtanthracendichinon werden mit einer Spur Jod und 9 g Brom im Bombenrohr derart erhitzt, daß die Temperatur 300° in 5 Stunden erreicht und dann noch 8 Stunden auf 300 bis 305° gehalten wird. Beim Öffnen zeigt die Bombe starken Druck und es entweichen reichliche Mengen Bromwasserstoff. Das mit Alkali aus-

gekochte und mit Wasser gewaschene Rohprodukt wiegt nach dem Trocknen im Vacuum 1.4 g. Bei der weiteren Aufarbeitung der fraktionierten Krystallisation aus Nitrobenzol wurden drei Fraktionen erhalten.

Fraktion I. 0.5 g zeigte den Schmelzpunkt 305° nachdem schon bei 270° Verfärbung und Sinterung eingetreten war.

6.07 mg Substanz: 11.54 mg CO<sub>2</sub> und 0.61 mg H<sub>2</sub>O, 0.04 mg Asche.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>: C 53.24%, H 1.63%; gef.: C 51.87%, H 1.12%.

Fraktion II. 0.1 g F. P. nach Sintern bei 330° bei etwa 352°.

6.50 mg Substanz: 12.83 mg CO<sub>2</sub> und 0.81 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>: C 53.24%, H 1.63%; gef.: C 52.63%, H 1.39%.

Fraktion III. 0.3 g F. P. unscharf. Es ist jedoch alles erst bei 363° geschmolzen.

6.385 mg Substanz: 12.52 mg CO<sub>2</sub> und 0.71 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>: C 53.24%, H 1.63%; gef.: C 53.37%, H 1.25%.

Die drei Fraktionen wurden vereinigt und neuerdings aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper sinterte bei 358° und schmolz bei 363°.

I. 6.155 mg Substanz: 12.00 mg CO<sub>2</sub> und 0.74 mg H<sub>2</sub>O.

II. 0.0843 g Substanz: 0.0641 g AgBr.

Ber. f. C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>: C 53.24%, H 1.63%, Br 32.24%;

gef. C 53.19%, H 1.32%, Br 32.35%.

Die direkte Bromierung des Dinaphtanthracendichinons bei etwa 300° lieferte als Hauptprodukt einen Dibromkörper.

### Direkte Nitrierung des Dinaphtanthracendichinons.

1 g Dinaphtanthracendichinon mit 7 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 2 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (Dichte 1.4) und 1 cm<sup>3</sup> rauchender Salpetersäure behandelt, kurz auf dem Wasserbad erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wird in Wasser gegossen, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Ausbeute zirka 1.1 g. Nach einmaligem Umkrystallisieren ergab die Schmelzpunktbestimmung im Schwinger'schen Apparate folgendes:

Oberhalb 380° tritt starke Dunkelfärbung auf, dann teilweises Schmelzen, doch ist der Körper, der bei 400° verkohlt, auch bei dieser Temperatur noch nicht vollständig geschmolzen.



N.-Bestimmung:

- I. 3·125 mg Substanz gaben 0·184 cm<sup>3</sup> N. (745 mm, 22°).  
II. 2·69 mg Substanz gaben 0·1588 cm<sup>3</sup> N. (734 mm, 20°).

N. ber. f.  $C_{22}H_8O_8N_2$ : N. 6.59%;  
gef.: I. 6.69%, II. 6.64%.

Die direkte Nitrierung des Dinaphtanthracendichinons führt unter den angegebenen Bedingungen zu einem Dinitroderivat.

gekocht und mit Wasser gewaschene Rohsubstanz in Wasser gelöst und im Vakuum bei 100° getrocknet. Der Rückstand wurde in 100 mg Substanz gelöst in 100 mg Chloroform gelöst und in 100 mg Substanz gelöst in 100 mg Chloroform gelöst.

Fraktion I: 0,1 g Substanz, die bei 100° schmilzt. Die direkte Nitrierung des Dinaphthanthracendichinons liefert bei 100° ein Produkt, das bei 100° schmilzt.

Fraktion II: 0,1 g Substanz, die bei 100° schmilzt. Die direkte Nitrierung des Dinaphthanthracendichinons liefert bei 100° ein Produkt, das bei 100° schmilzt.

Fraktion III: 0,1 g Substanz, die bei 100° schmilzt. Die direkte Nitrierung des Dinaphthanthracendichinons liefert bei 100° ein Produkt, das bei 100° schmilzt.

Die drei Fraktionen wurden versetzt und neuverarbeitet. Die Nitrobenzolderivate wurden bei 100° geschmolzen.

Die drei Fraktionen wurden versetzt und neuverarbeitet. Die Nitrobenzolderivate wurden bei 100° geschmolzen.

Die drei Fraktionen wurden versetzt und neuverarbeitet. Die Nitrobenzolderivate wurden bei 100° geschmolzen.

Die direkte Bromierung des Dinaphthanthracendichinons liefert bei 100° ein Produkt, das bei 100° schmilzt.

### Direkte Nitrierung des Dinaphthanthracendichinons.

1 g Dinaphthanthracendichinon mit 7 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 2 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (Dichte 1,4) und 1 cm<sup>3</sup> Salpetersäure behandelt. Das auf dem Wasserbad erhitzte und über Nacht stehen gelassene Gemisch wird in Wasser gegossen, wobei ein hellgelber Niederschlag entsteht. Ausbeute 0,5 g. Nach einmaligem Umkristallisieren ergibt die Schmelzpunktsbestimmung im Schwinger'schen Apparat folgende Werte:

Oberhalb 380° tritt starke Dampfbildung auf, dann teilweises Schmelzen. Doch ist der Körper bei 400° verflüchtigt, auch bei dieser Temperatur noch nicht vollständig geschmolzen.

Üb

und I  
säure  
währ  
Förde  
Vers  
rein

uns c  
sei hi

nach R  
und el  
gekoch  
trocken  
Abdesti  
syropös  
fahren.  
Badtem

2. Aufl.

Cher



# Über die alkalische Verseifung der Methylester der stereoisomeren Weinsäuren

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Ludwig Hermann

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1922)

Nach der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie müssen sich Rechts- und Linksweinsäure und die in ihre Komponenten gespaltene Traubensäure<sup>1</sup> gegenüber verschiedentlichen Reagentien ganz gleich verhalten, während die Mesoweinsäure eigene Wege geht. Wir haben diese Forderung der Theorie an der Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Methylester, die alle gut krystallisieren und so rein darzustellen sind, geprüft und bestätigen können.

## Präparativer Teil.<sup>2</sup>

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung aller Präparate diene uns die gewöhnliche oder Rechtsweinsäure. Ihre Weiterverarbeitung sei hier kurz beschrieben.

**Rechtsweinsäuremethylester.** Seine Darstellung erfolgte im wesentlichen nach R. Anschütz und A. Pictet<sup>3</sup> mit einigen Modifikationen: 100 g Weinsäure und ebensoviel absoluter Methylalkohol wurden durch 6 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei nach 3 Stunden alles gelöst war, dann wurde durch 4 Stunden mit trockenem HCl gesättigt und durch 24 Stunden verschlossen stehen gelassen. Nach Abdestillation von  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und HCl bei 60 mm am Wasserbade wurde der syrupöse Rückstand neuerdings mit 100 g Alkohol versetzt und wieder wie oben verfahren. Nach Ersatz des Wasserbades durch ein Ölbad wurde bei 12 mm und der Badtemperatur von 185 bis 188° destilliert. Der Ester ging bei 159° über und

<sup>1</sup> Literatur über die Spaltung der Racemate siehe Meyer-Jacobson, Lehrb. 2. Aufl. (1913), I, 2, 684.

<sup>2</sup> Von L. Hermann.

<sup>3</sup> Ber. chem. Ges. 13 (1880), 1176.

erstarrte alsbald in der Vorlage, ohne daß Impfung notwendig gewesen wäre. Ausbeute 105 g oder 90% der Theorie,  $F. = 48^\circ$  (Kapillare) nach dem Umkrystallisieren aus Benzol.

E. Berner<sup>1</sup> fand neuerdings nach dem Trocknen des pulverisierten Esters über Vaseline  $F. = 49^\circ$ .

**Traubensäuremethylester.** Die Racemisierung der Weinsäure wurde nach der Vorschrift von A. F. Holleman<sup>2</sup> vorgenommen. Die Ausbeute an Traubensäure betrug 46%. Das Filtrat von der letzteren wurde im folgenden auf Mesoweinsäure weiterverarbeitet.

Die Veresterung der Traubensäure wurde wie vorhin bei der Weinsäure vorgenommen. Der Ester ging bei 12 mm Druck bei  $159^\circ$  über und erstarrte schon im Ansatzrohr des Fraktionierkolbens, so daß zur Vermeidung einer Verstopfung zu einem Kolben mit einem Ansatzrohr von 18 mm Weite gegriffen wurde, wodurch die Destillation ohne Unterbrechung zu Ende geführt werden konnte. Ausbeute 90%.

Der aus Benzol umkrystallisierte Ester schmolz bei  $70^\circ$ , während er nach der Literatur bei  $85.2^\circ$ , ja sogar erst bei  $90.3^\circ$  schmelzen soll. Eine aufgenommene Zeit-Abkühlungskurve erwies aber die Reinheit unseres Esters, der in Nadeln krystallisierte.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Chloroform erhielten wir aus diesem Ester eine bei  $87^\circ$  konstant schmelzende Form, die in kleinen Tafeln krystallisierte.

Es scheint somit Polymorphie vorzuliegen, gleich wie beim Rechtsester.<sup>3</sup>

**Linksweinsäuremethylester.** Die Zerlegung der Traubensäure wurde nach W. Marckwald<sup>4</sup> mittels Cinchonins vorgenommen. Die Veresterung der Linkssäure wurde genau so wie bei der Rechtssäure durchgeführt. Die Eigenschaften des Linksesters decken sich mit denen des Rechtsesters.

**Mesoweinsäuremethylester.** Zur Darstellung der Mesoweinsäure aus Weinsäure wurde sowohl nach Chr. Winther<sup>5</sup> wie nach L. Karczag<sup>6</sup> vorgegangen. Die Ausbeute an Mesosäure war bei unseren Versuchen nach letzterem Verfahren noch weniger gut als nach ersterem. Damit nicht zufrieden, wurde wieder das Holleman'sche Verfahren der Racemisierung herangezogen und die Mesoweinsäure aus dem Filtrat der Traubensäure gewonnen. Zu diesem Zwecke wurde letzteres in zwei Teile geteilt, die eine Hälfte mit Pottasche gegen Phenolphthalein neutralisiert und nach dem Wiedezusammengießen vom sauren Kaliumsalz am nächsten Tag filtriert. In dem mit Ammoniak neutralisierten und einigen Tropfen Essigsäure wieder angesäuerten Filtrat wurde die Mesoweinsäure als Calciumsalz mit  $\text{CaCl}_2$  in der Siedehitze gefällt. Nach dem Absaugen wurde das Calciumsalz in Wasser suspendiert, mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure in der Hitze und dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und nach dem Erkalten filtriert. Im Filtrat vom Gips

<sup>1</sup> Særtryk av Tidskrift for Kemi, 1919, p. 17.

<sup>2</sup> Rec. trav. 17 (1898), 79 und 83.

<sup>3</sup> T. S. Patterson, Chem. Soc. Journ., 85 (1904), 765.

<sup>4</sup> Ber. chem. Ges., 29 (1896), 42.

<sup>5</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 56 (1906), 507.

<sup>6</sup> Beiträge zur Kenntnis der Methylweinsäuren. Inauguraldissertation, Berlin 1908. —



wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und aus der Lösung die Mesoweinsäure durch Krystallisation gewonnen. Die Ausbeute an Mesosäure betrug 27% der Weinsäuremenge, von welcher ausgegangen wurde.

Der Methylester, der bisher über das Silbersalz gewonnen wurde, wurde von uns durch direkte Veresterung wie die anderen Weinsäureester dargestellt. Hierbei zeigte sich, daß bereits bei der ersten Abdestillierung des Alkohols etc. am Wasserbade Krystallnadeln in der Vorlage erhalten wurden, welche sich nach ihrem Schmelzpunkt als Mesoweinsäuremethylester erwiesen. Es wurde daher späterhin der Druck auf 80 mm erhöht. Bei der zweiten Destillation (80 mm) blieb in dem Fraktionierkolben eine schwach gelbliche Masse zurück, welche nicht mehr im Vakuum destilliert, sondern direkt aus Chloroform krystallisiert wurde und nach der zweiten Umkrystallisation den richtigen Schmelzpunkt von 112° zeigte. Die Ausbeute war infolge der großen Flüchtigkeit des Esters viel schlechter als bei den anderen Estern und betrug nur 28% der Theorie, bezogen auf die Menge der Mesoweinsäure, von der ausgegangen wurde.

Es wurde zum Schluß noch versucht, den Mesoester aus dem Gemisch der drei Säuren, wie es bei der Racemisierung erhalten wird, zu gewinnen, die umständliche Reindarstellung der Mesosäure also zu umgehen, und nach dem Verestern den Mesoester durch Destillation bei 60 mm herauszufractionieren. In der Tat ergab dieses Verfahren den Mesoester in 25-prozentiger Ausbeute, bezogen auf die ursprüngliche Rechtsweinsäure. Diese Ausbeute scheint darauf zurückzuführen zu sein, daß das Racemisierungsprodukt aus rund 50% Traubensäure, 30% Mesoweinsäure und 20% Rechtsweinsäure besteht.<sup>1</sup>

### Verseifungsversuche.

Die Verseifungen wurden bei 25° in Lösungen von Soda oder Carbonat-Bicarbonat vorgenommen. Bezüglich der Durchführung der Messungen, der Analyse und der Berechnung der Konstanten sei auf die seinerzeitige Arbeit aus unserem Institut über die Verseifung des Rechtsweinsäureesters verwiesen.<sup>2</sup> Die Überprüfung des Integralausdruckes an der Hand der Messungen hat dort das Stufenschema erwiesen, so daß wir uns im folgenden damit begnügen durften, die Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  der stufenweisen Verseifung aus den nach Molekülen, beziehungsweise Äquivalenten berechneten Koeffizienten auszuwerten.

### Rechtsweinsäuremethylester.

Zunächst wurden die früheren Messungen mit Reaktionsgemischen, die 0.05 bis 0.1 Mole Ester pro Liter gelöst enthielten, mit demselben Ergebnis wie seinerzeit wiederholt. Für die Alkalinität einer in bezug auf Carbonat und Bicarbonat gleich konzentrierten Lösung wurde wieder gefunden

$$k_1 = 4.2 \times 10^{-2},$$

$$k_2 = 0.30 \times 10^{-2},$$

<sup>1</sup> Ich will auf diese Methode der Darstellung der Mesoweinsäure aus dem Gemisch der Stereoisomeren über die Ester noch einmal zurückkommen. (L. H.)

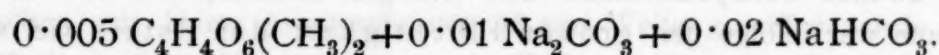
<sup>2</sup> A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

also für das Konstantenverhältnis  $n = k_1 : k_2$

$$n = 14.$$

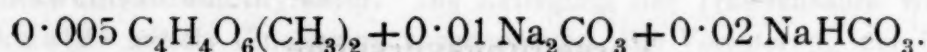
In Anbetracht des Umstandes, daß von den stereoisomeren Estern nur geringere Mengen zur Verfügung standen, wurden auch Esterlösungen untersucht, die zehnmal verdünnter waren. Die Arbeitsweise war die gleiche, nur wurde zur Titration statt der 0.1 norm. HCl eine 0.01 norm. HCl verwendet.

### 1. Versuch.



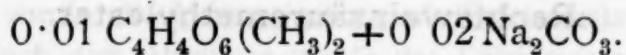
$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ae}$	$10^2 k_m$
—	0.009420	—	—
17	0.007780	2.83	6.88
24	0.006380	2.71	9.76
180	0.004360	1.00	—

### 2. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ae}$	$10^2 k_m$
—	0.009426	—	—
26	0.007094	2.94	7.80
61	0.005462	1.64	9.85
97	0.004972	0.49	—
222	0.004108	0.48	—

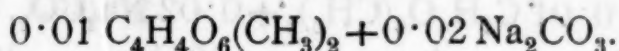
### 3. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ae}$	$10^2 k_m$
—	0.014006	—	—
7	0.011460	1.66	8.68
23	0.009500	0.76	—
29	0.008486	0.48	—
63	0.007344	0.35	—
183	0.005756	0.28	—
1206	0.002484	0.31	—
1679	0.001440	0.31	—



## 4. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ae}$	$10^2 k_m$
—	0.013478	—	—
9	0.010952	1.50	9.78
23	0.009240	0.73	—
33	0.008300	0.62	—
63	0.007284	0.33	—
162	0.005904	0.27	—
942	0.002854	0.31	—
1785	0.001486	0.32	—
2891	0.000842	0.32	—

Aus den Anfangswerten von  $k_{ae}$  und  $k_m$  aller Versuche und aus dem Mittel der Endwerte von  $k_{ae}$  der letzten zwei Versuche folgt:

$$k_1 = 6.06 \times 10^{-2},$$

$$k_2 = 0.31 \times 10^{-2},$$

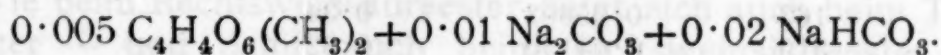
$$n = 19.5.$$

Dieses Ergebnis bestätigt die Wahrnehmungen, die früher bereits bei den Estern der normalen Oxalsäurehomologen gemacht wurden.<sup>1</sup> Das Konstantenverhältnis  $n = k_1 : k_2$  ist von der Konzentration des verseifenden Esters nicht unabhängig. Es wird mit zunehmender Konzentration kleiner. Die raschere Reaktion nach der ersten Verseifungsstufe wird mit wachsender Geschwindigkeit oder zunehmender Konzentration stärker gebremst als die langsamere nach der zweiten Verseifungsstufe.

## Linksweinsäuremethylester.

Weil von diesem Ester nur geringe Quantitäten zur Verfügung standen, wurde er nur in verdünnter Lösung verseift.

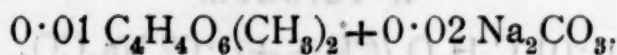
## 5. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ae}$	$10^2 k_m$
—	0.009520	—	—
22	0.007440	2.88	7.27
68	0.005620	1.50	7.58
95	0.005116	0.46	8.23
250	0.004160	0.44	—

<sup>1</sup> A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 339.

## 6. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ae}$	$10^2 k_m$
—	0.014156	—	—
8	0.011200	1.78	9.66
18	0.009562	0.82	—
37	0.008406	0.43	—
53	0.007602	0.29	—
106	0.006394	0.31	—
232	0.004870	0.30	—
859	0.002802	0.29	—
1824	0.001520	0.31	—

$$k_1 = 6.06 \times 10^{-2},$$

$$k_2 = 0.30 \times 10^{-2},$$

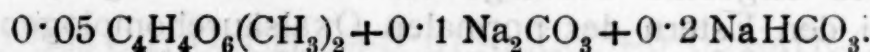
$$n = 20.$$

Die Werte für den Linksester sind also innerhalb der Versuchsfehler identisch mit denen des Rechtsesters unter denselben Versuchsbedingungen.<sup>1</sup>

## Traubensäuremethylester.

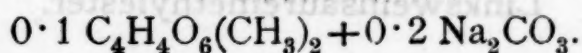
Es stand genügend Material zur Verfügung, um auch in konzentrierter Lösung Versuche machen zu können.

## 7. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ae}$	$10^2 k_m$
—	0.09856	—	—
16	0.08536	2.03	4.51
40	0.06562	1.99	6.28
78	0.05276	1.15	9.43
180	0.04390	0.54	—
233	0.03704	0.47	—
824	0.02620	0.37	—

## 8. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ae}$	$10^2 k_m$
—	0.14416	—	—
8	0.11720	1.40	6.6
27	0.09360	1.51	—
69	0.07500	0.73	—
163	0.05692	0.34	—
319	0.04130	0.32	—
656	0.02346	0.36	—
1409	0.01524	0.30	—
1428	0.01122	0.30	—

$$k_1 = 4.2 \times 10^{-2},$$

$$k_2 = 0.30 \times 10^{-2},$$

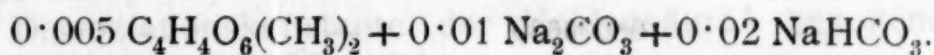
$$n = 14.$$

<sup>1</sup> Dasselbe haben W. Markwald und A. Chwolles, Ber. deutsch. chem. Ges. 31 (1898), 783, bei der Verseifung mit Nicotin beobachtet.



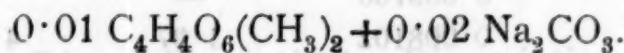
Die Werte sind identisch mit denen des Rechtsweinsäureesters in konzentrierter Lösung.

## 9. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
—	0.009750	—	—
22	0.007822	2.35	6.08
59	0.005868	1.68	6.40
98	0.004874	0.88	—
259	0.003900	0.51	—

## 10. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
—	0.014364	—	—
8	0.011456	1.57	8.80
17	0.009692	0.88	—
28	0.008774	0.42	—
57	0.007568	0.37	—
100	0.006588	0.26	—
253	0.004916	0.29	—
817	0.002870	0.29	—
1918	0.001440	0.32	—

$$k_1 = 6.04 \times 10^{-2},$$

$$k_2 = 0.30 \times 10^{-2},$$

$$n = 20.$$

Die Konstanten und ihr Verhältnis sind dieselben wie die der beiden Antipoden in verdünnter Lösung. Daraus folgt, daß der Traubensäureester in Lösung so gut wie vollkommen gespalten ist. Der Zerfall der Traubensäure und ihrer Ester ist also im flüssigen, gelösten oder gasförmigen Zustand ein sehr weitgehender.<sup>1</sup>

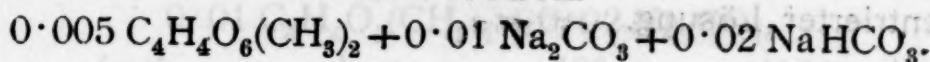
Wie beim Rechtsweinsäureester zeigt sich auch beim Traubensäureester — und damit auch beim Linksweinsäureester — die Abhängigkeit des Konstantenverhältnisses von der Konzentration.

**Mesoweinsäuremethylester.**

Aus Mangel an Material konnte dieser Ester nur in verdünnter Lösung verseift werden.

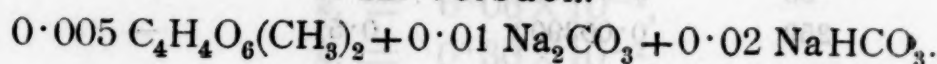
<sup>1</sup> Vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, 2. Aufl. I, 2 (1913), p. 684.

## 11. Versuch.



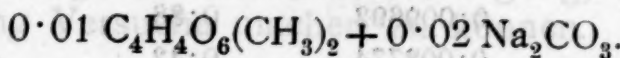
$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
—	0.009630	—	—
22	0.008060	1.94	4.56
58	0.006368	1.30	4.62
96	0.005304	0.79	6.68
913	0.003786	0.20	—

## 12. Versuch.



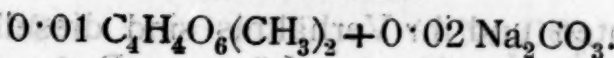
$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
—	0.009700	—	—
22	0.008102	1.97	4.53
71	0.005860	1.53	9.12
172	0.004828	0.52	—

## 13. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
—	0.015456	—	—
14	0.011126	1.25	6.59
26	0.009758	0.46	—
62	0.008700	0.22	—
102	0.007816	0.15	—
288	0.006178	0.15	—
866	0.004220	0.15	—

## 14. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k_{ac}$	$10^2 k_m$
—	0.014574	—	—
11	0.011308	1.30	6.78
20	0.009900	0.59	—
26	0.009332	0.25	—
57	0.008558	0.21	—
96	0.007750	0.15	—
210	0.006570	0.14	—
1152	0.003922	0.13	—
1650	0.002456	0.16	—

$$k_1 = 4.3 \times 10^{-2},$$

$$k_2 = 0.15 \times 10^{-2},$$

$$n = 28.$$



Der Mesoweinsäureester verseift somit nach beiden Stufen langsamer als die isomeren Ester, das Konstantenverhältnis ist größer als bei letzteren.

Die auf  $[\text{OH}'] = 1$  unter Benutzung von  $6.0 \times 10^{-11}$  für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure<sup>1</sup> bezogenen Konstanten zeigt folgende Übersicht:

	Weinsäuren und Traubensäure		Mesoweinsäure
	konz. Lösung	verd. Lösung	verd. Lösung
$k_1$ .....	252	363	258
$k_2$ .....	18	18	9
$n$ .....	14	20	28

### Die elektrolytische Dissoziation.

Gelegentlich der Oxalsäurehomologen wurde auf den Zusammenhang zwischen elektrolytischer Dissoziation der Säure und der Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung ihrer Ester verwiesen. Was die Dissoziation der Weinsäuren anlangt, finden wir folgende Daten in der Literatur:

	$10^4 \delta_1$		$10^4 \delta_2$	
$d$ -Weinsäure .....	9.7	W. Ostwald, <sup>2</sup> P. Walden <sup>3</sup>	0.343	H. N. Mc Coy <sup>4</sup>
$l$ -Weinsäure.....	10.2	J. Coops <sup>5</sup>	0.69	A. K. Datta und N. R. Dhar <sup>6</sup>
Traubensäure .....	11.7	C. Drucker <sup>7</sup>	0.29	C. Drucker <sup>7</sup>
Mesoweinsäure .....	6.0	P. Walden <sup>3</sup>		
Mesoweinsäure .....	6.8	J. Coops <sup>5</sup>		

<sup>1</sup> Das Mittel aus verschiedenen Angaben. Vgl. C. A. Seyler und P. V. Lloyd, Journ. Chem. Soc. Lond., 111 (1917), 138; H. J. Smith, Journ. Am. Chem. Soc., 40 (1918), 879; H. Menzel, Zeitschr. physik. Chemie, 100 (1922), 276.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 3 (1889), 369.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 8 (1891), 433.

<sup>4</sup> Journ. Amer. Chem. Soc., 30 (1908), 688.

<sup>5</sup> K. Akad. Wetensch. Amst., 29 (1920), 368.

<sup>6</sup> Journ. Chem. Soc. Lond., 107 (1915), 824.

<sup>7</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie, 96 (1920), 381; Th. Paul, Zeitschr. f. Elektrochemie, 23 (1917), 70, findet ebenfalls  $\delta_2 = 0.27 \times 10^{-4}$ .

Angaben über die zweite Konstante der Mesoweinsäure haben wir nicht finden können. Wir haben daher zur allerersten Orientierung diese Konstante nach der vereinfachten Indikatorenmethode von L. Michaelis<sup>1</sup> zu bestimmen versucht und zum Vergleich auch die übrigen Konstanten ermittelt. In der folgenden Zusammenstellung bedeuten  $a, p, s$  die angewandten Konzentrationen an Säure, primärem und sekundärem Salz und  $-\log [H^+]$  das gefundene Meßergebnis. Aus diesen Daten wurden  $\delta_1, \delta_2$  und  $\delta_1 \delta_2$  unter Annahme vollständiger Salzdissoziation in bekannter Weise berechnet.

	$a$	$p$	$s$	$-\log [H^+]$	$10^4 \delta_1$	$10^4 \delta_2$	$10^8 \delta_1 \delta_2$
<i>d</i> -Weinsäure ....	0.01715	0.01715	—	3	10.3	—	—
„ ....	—	0.01715	0.01715	4.2	—	0.747	—
„ ....	—	0.01715	—	3.6	—	—	6.87
Mesoweinsäure ..	0.01715	0.01715	—	3.1	7.76	—	—
„ ....	—	0.01715	0.01715	4.45	—	0.404	—
„ ....	—	0.01715	—	3.8	—	—	2.67

Benutzen wir die Ergebnisse der am besten gepufferten Lösungen, so folgt für das Verhältnis  $\Delta = \delta_1 : \delta_2$  bei der Weinsäure 14 und bei der Mesoweinsäure 19, also bei der letzteren ein etwas größerer Wert als bei der ersteren.

Diese beiden Zahlen verhalten sich nahezu ebenso, wie die Konstantenverhältnisse der Verseifung, indem

$$\frac{20}{28} \doteq \frac{14}{19}.$$

Hieraus wird man vielleicht schließen können, daß die Konfiguration der Säuren ungefähr dieselbe ist wie die der Ester. Zu dem gleichen Schluß gelangt auf Grund ganz anderer Erwägungen und Methoden<sup>2</sup> J. Coops.<sup>3</sup>

#### Zusammenfassung.

Es wurde die stufenweise Verseifung der Methylester der vier stereoisomeren Weinsäuren in Carbonat-Bicarbonatlösungen untersucht.

<sup>1</sup> Deutsche med. Wochenschrift 1921, Nr. 17 und 24; vgl. Biochem. Zeitschr., 109 (1920), 165, und 119 (1921), 307.

<sup>2</sup> Siehe hierüber die Arbeiten von J. Böeseken und seinen Schülern in den Rec. trav. und die Zusammenfassung in Chem. Weekbl. 19 (1922), 207.

<sup>3</sup> Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, 29 (1920), 368.



Das Verhältnis der Konstanten der stufenweisen Verseifung ist von der Konzentration des Esters abhängig und wird mit wachsender Konzentration merklich kleiner.

Die Ester der beiden aktiven Weinsäuren und der Traubensäure verseifen gleich rasch, der Ester der Mesoweinsäure verseift nach beiden Stufen langsamer als die Ester der drei erstgenannten Säuren.

Konstantenverhältnis der stufenweisen Verseifung der Ester und Konstantenverhältnis der stufenweisen elektrolytischen Dissoziation der Säuren sind symbat.

Anton Skrabal, k. k. akad., und Ludwig Mehr

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. October 1932)

Vom formalen Standpunkte sowie in Hinblick auf einige bei Verseifungsversuchsbedingungen bisher beobachteten Zusammenhänge schien die Messung der Diacetylweinsäureesterverseifung als eine reizvolle Aufgabe. Bei der Verseifung des Vollesters (I) werden die Ester (II und III), vier Halbestufen (IV, V, VI, VII) und zwei Zwischenstufen (VIII, IX) als Zwischenstufen durchlaufen und alle Reaktionsstadien schließlich in der Weinsäure (X), wobei jede Stufenverseifung ein Säureäquivalent freisetzt und die Titration die Anzahl aller Teilumsätze anzeigt.

$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$
I	II	III	IV	V
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$
VI	VII	VIII	IX	X





# Zur alkalischen Verseifung der Diacetylweinsäure und ihres Methylesters

Von

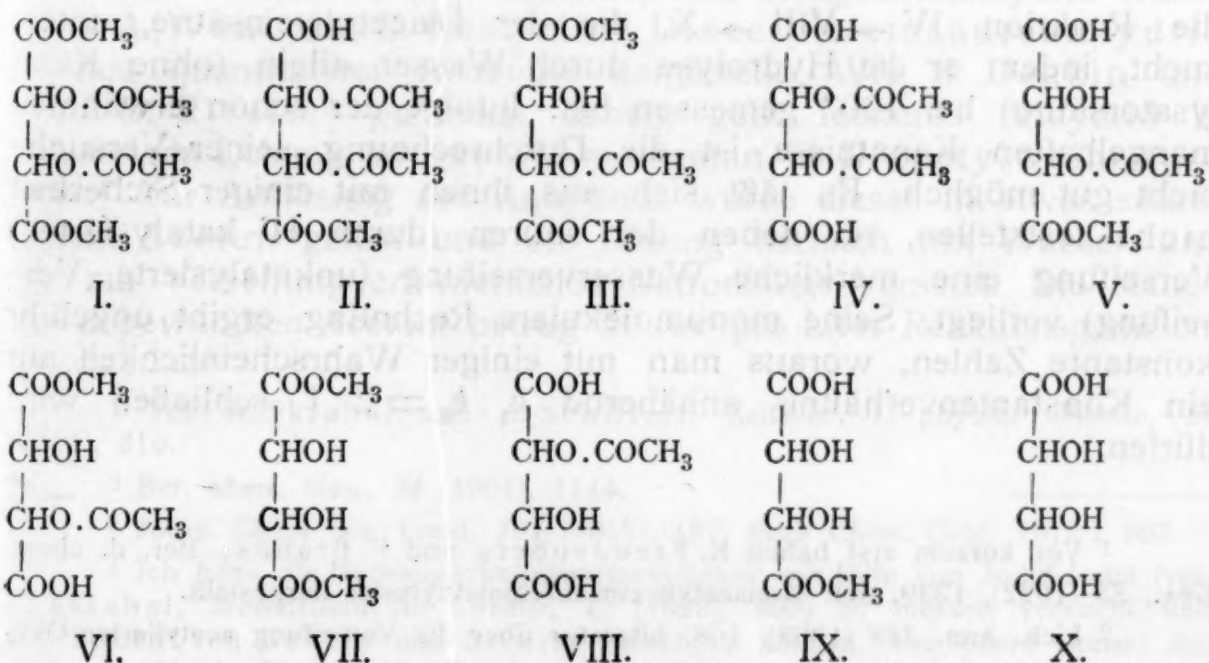
Anton Skrabal, k. M. Akad., und Ludwig Mehr

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 1 Textfigur)

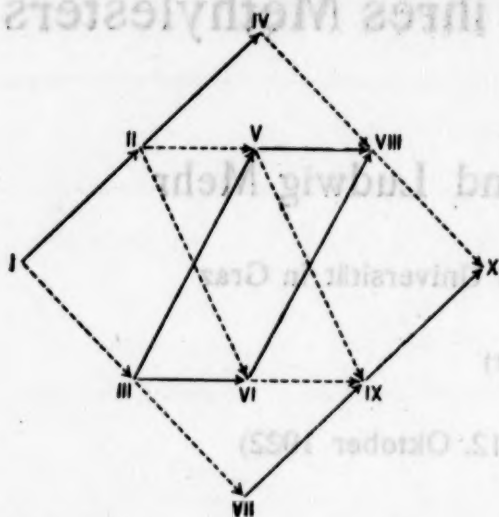
(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1922)

Vom formalen Standpunkte sowie in Hinblick auf einige bei Verseifungsgeschwindigkeiten bisher beobachteten Zusammenhänge erschien die Messung der Diacetylweinsäureesterverseifung als eine sehr reizvolle Aufgabe. Bei der Verseifung des Vollesters (I) werden zwei  $\frac{3}{4}$ -Ester (II und III), vier Halbester (IV, V, VI, VII) und zwei  $\frac{1}{4}$ -Ester (VIII, IX) als Zwischenstufen durchlaufen und alle Reaktionswege enden schließlich in der Weinsäure (X), wobei jede Stufenverseifung ein Säureäquivalent freimacht und die Titration die Summe aller Teilumsätze anzeigt.



Erfolgt die Verseifung nur stufenweise, wofür alle bisherigen Erfahrungen sprechen, so handelt es sich um die Ermittlung von 16 Geschwindigkeitskonstanten. Von diesen 16 Reaktionen sind 8 Methylverseifungen und 8 Acetylverseifungen. In der beistehenden Figur sind erstere durch eine vollausgezogene, letztere durch eine strichlierte Pfeillinie gekennzeichnet.

So verwickelt wie in der Theorie liegen die Dinge auch praktisch bei der sauren Verseifung des Diacetylweinsäuremethylesters, weil hier alle Geschwindigkeitskonstanten — wie so häufig bei der sauren Verseifung — von ungefähr gleicher Größenordnung sind, wovon wir uns durch einige orientierende Messungen überzeugen konnten.



Hinzu kommt noch, daß die Acetylweinsäuren als stärkere Säuren auch in saurer Lösung merklich dissoziiert sind, die Anionen aber nicht notwendig mit derselben Geschwindigkeit verseifen müssen wie die undissoziierten Estersäuren, daß der Verseifungsvorgang durch

das entstehende Wasserstoffion autokatalysiert wird und gegen Ende der Reaktion noch die Gegenwirkung in Erscheinung tritt.

Zur theoretischen Lösung der Aufgabe fehlt uns die Kenntnis der Dissoziationskonstanten der Zwischenstoffe, zur praktischen Durchführung würde vor allem die Reindarstellung<sup>1</sup> der letzteren und anschließend daran die Messung einzelner einfacherer Reaktionen (z. B. VIII  $\rightarrow$  X, IX  $\rightarrow$  X, IV  $\rightarrow$  VIII  $\rightarrow$  X, VII  $\rightarrow$  IX  $\rightarrow$  X usw.), also ein schrittweises Vorgehen und Eindringen erforderlich sein.

Von diesen einfacheren Reaktionen hat vor Jahren J. Rath<sup>2</sup> die Reaktion IV  $\rightarrow$  VIII  $\rightarrow$  X, die der Diacetylweinsäure, untersucht, indem er die Hydrolyse durch Wasser allein (ohne Katalysatorsäure) bei 100° gemessen hat. Infolge der schon erwähnten mangelhaften Kenntnisse ist die Durchrechnung seiner Versuche nicht gut möglich. Es läßt sich aus ihnen mit einiger Sicherheit nicht feststellen, ob neben der sauren (durch H<sup>+</sup> katalysierten) Verseifung eine merkliche Wasserverseifung (unkatalysierte Verseifung) vorliegt. Seine monomolekulare Rechnung ergibt ungefähr konstante Zahlen, woraus man mit einiger Wahrscheinlichkeit auf ein Konstantenverhältnis annähernd  $k_1:k_2 = 2:1$  schließen wird dürfen.

<sup>1</sup> Vor kurzem erst haben K. Freudenberg und F. Brauns, Ber. d. chem. Ges., 55 (1922), 1339, den Monacetylweinsäuredimethylester dargestellt.

<sup>2</sup> Lieb. Ann. 358 (1908), 108. Literatur über die Verseifung acetylierter Oxy-carbonsäuren bei B. Holmberg, Zeitschr. physik. Chemie, 84 (1913), 451.



Auch wir haben einige Versuche mit Diacetylweinsäure, aber bei Gegenwart von HCl als Katalysator, gemacht. Die nach Äquivalenten berechneten Koeffizienten erwiesen sich als ungefähr konstant, also  $k_1:k_2 \doteq 2:1$ , und die Geschwindigkeit stieg — wie zu erwarten war — mit der Katalysatorsäure langsamer als proportional an. Sie ist merklich geringer als bei den meisten anderen Essigsäureestern.

Wir unterlassen die Wiedergabe unserer sauren Verseifungen, weil sie, wie schon bemerkt, vorläufig theoretisch nicht exakt zu berechnen sind.

Anders steht die Sache bei der alkalischen Verseifung. Die Estersäuren liegen hier als Anionen — und nur als Anionen — vor und die Geschwindigkeit der einzelnen Stufenreaktionen ist — wie bei der alkalischen Verseifung im allgemeinen — eine sehr viel mehr differenzierte als bei der sauren.<sup>1</sup> Unsere Versuche mit dem Diacetylweinsäureester haben nämlich sofort gezeigt, daß in diesem Ester die Methylgruppen sehr viel rascher verseifen als die Acetylgruppen. Die Geschwindigkeiten der beiden Gruppen sind von ganz anderer Größenordnung.

Dadurch vereinfacht sich das allgemeine Schema sehr wesentlich, indem praktisch nur die Reaktionen  $I \rightarrow II \rightarrow IV \rightarrow VIII \rightarrow X$  verlaufen, und zwar die Stufenfolge  $I \rightarrow II \rightarrow IV$  mit sehr großer, die Stufenfolge  $IV \rightarrow VIII \rightarrow X$  mit sehr geringer Geschwindigkeit. Es verseift also die Diacetylweinsäuredimethylester rasch zu Diacetylweinsäure und letztere verseift ihrerseits langsam zu Weinsäure weiter. Die Aufgabe lief also darauf hinaus, diese beiden Stufenreaktionen nach den schon bekannten und geübten Methoden zu messen.

### Verseifung der Diacetylweinsäure.

Aus Weinsäure (*d*-Weinsäure) und Essigsäureanhydrid wurde nach A. Wohl und C. Oesterlin<sup>2</sup> Diacetylweinsäureanhydrid in fast quantitativer Ausbeute dargestellt. Wie S. Deakin und A. C. D. Rivette<sup>3</sup> gefunden haben, geht letzteres Anhydrid in wässriger Lösung so gut wie momentan in Diacetylweinsäure über.<sup>4</sup> Zur Auflösung des Anhydrids wurde dieses in etwas säurefreiem Aceton gelöst und die Lösung hernach mit Wasser und der zur Verseifung erforderlichen Natronlauge versetzt. Die Menge des angewandten Acetons betrug  $50 \text{ cm}^3$  pro Liter Reaktionsgemisch.

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chemie, 99 (1921), 310.

<sup>2</sup> Ber. chem. Ges., 34 (1901), 1144.

<sup>3</sup> Journ. Chem. Soc. Lond. 101 (1912), 127, nach Chem. Cent. 1912 I, 997.

<sup>4</sup> Ich habe die Hydratisierungsgeschwindigkeit mit Hilfe von Jodid-Jodat (vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 43 [1922], 493) zu messen versucht und den Befund von Deakin und Rivette bestätigen können. Die obere Grenze der Halbwertszeit der Reaktion beträgt bei  $15^\circ$  schätzungsweise eine halbe Minute. (A. S.)

Die Messungen wurden bei 25° vorgenommen. Bezüglich ihrer Durchführung und Berechnung sei auf die früheren Arbeiten aus unserem Institut verwiesen. Bei den beiden folgenden Zeitversuchen wurden die Analysenproben mit Salzsäure fixiert und der Säureüberschuß mit Baryt und Phenolphthalein zurückgemessen.

### 1. Versuch.

$0.025 \text{ C}_8\text{H}_8\text{O}_7 + 0.1 \text{ NaOH}$ , bzw.  $0.025 \text{ C}_8\text{H}_8\text{O}_8\text{Na}_2 + 0.05 \text{ NaOH}$ .

$t_2 - t_1$	$b - u$	$k_{ae}$	$k_m$
—	0.04955	—	—
19	0.03832	0.31	0.75
16	0.03219	0.31	1.10
28	0.02527	0.30	4.32
37	0.02015	0.27	—
39	0.01691	0.24	—
45	0.01424	0.25	—
71	0.01144	0.24	—

### 2. Versuch.

Zusammensetzung wie bei Versuch 1.

$t_2 - t_1$	$b - u$	$k_{ae}$	$k_m$
—	0.04704	—	—
10	0.04017	0.36	0.86
20	0.03196	0.32	1.10
30	0.02481	0.30	—
40	0.01956	0.27	—
80	0.01414	0.25	—
100	0.01080	0.22	—
150	0.00815	0.20	—

Die Koeffizienten  $k_{ae}$  zeigen ein geringes, aber merkliches Gefälle, woraus zu schließen ist, daß  $k_1$  etwas größer als  $2k_2$ . Der Wert von  $k_1$  folgt ziemlich sicher aus der bekannten Einschließung  $2k_{ae} \leq k_1 < k_m$ , aber der Wert von  $k_2$  ist für kleine  $n = k_1 : k_2$  aus den Endwerten von  $k_{ae}$  — wie früher dargelegt wurde<sup>1</sup> — nur unsicher zu ermitteln. Am besten verfährt man hier noch, wenn man das gefundene Gefälle von  $k_{ae}$  mit dem für spezielle Werte von  $n$  berechneten vergleicht. Aus diesem Vergleich wollen wir schließen, daß unser  $n$  in der Nähe von 3.5 liegt und als wahrscheinlichste Werte für die Konstanten der Stufenverseifung annehmen:

$$\underline{k_1 = 0.73,}$$

$$\underline{k_2 = 0.20.}$$

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 376.



Die Gruppengeschwindigkeiten, mit welchen das Acetyl aus dem sekundären Anion der Diacetylweinsäure, beziehungsweise der Monacetylweinsäure herausverseift, sind daher 0·36, beziehungsweise 0·20, also nicht sehr verschieden und wesentlich kleiner als die Geschwindigkeiten, mit welchen das Acetyl in den verschiedensten neutralen Molekülen reagiert,<sup>1</sup> im Einklang mit den sonstigen Erfahrungen, die man hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit der Anionen gemacht hat.<sup>2</sup>

An das aufgefundene Konstantenverhältnis rund 3·5 knüpfen sich einige die Theorie der Verseifung symmetrischer Diester betreffende Bemerkungen. Es handelt sich um folgenden Tatsachenbestand:

1. Beim Äthylendiacetat ist das Konstantenverhältnis der sauren Verseifung  $n = 2$ , die beiden identischen reaktionsfähigen Gruppen reagieren voneinander unabhängig, d. h. mit der nämlichen Geschwindigkeit, ob nun die andere noch da oder schon verseift ist. An dieser Beziehung wird nichts geändert, wenn man von der sauren Verseifung zur alkalischen übergeht. Auch für die alkalische Verseifung ist  $n_a = 2$ .

2. Beim Oxalsäureester und den Estern mancher anderen symmetrischen Dicarbonsäure (Malonsäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Weinsäure) ist das Konstantenverhältnis der sauren Verseifung ebenfalls  $n = 2$ . Geht man aber von der sauren Verseifung zur alkalischen über, so ändert sich das Konstantenverhältnis ganz gewaltig. Beispielsweise ist für den Oxalsäuremethylester  $n_a = 19000$ . Es hat sich ferner ergeben, daß  $n_a$  im allgemeinen um so größer, je größer das Konstantenverhältnis  $\Delta = \delta_1 : \delta_2$  der stufenweisen elektrolitischen Dissoziation der freien Dicarbonsäure ist.

3. Für die saure Verseifung der Diacetylweinsäure ist nach unseren Messungen und denen von J. Rath wenigstens angenähert abermals  $n = 2$ . Der Übergang zur alkalischen Verseifung ändert dieses Verhältnis nicht oder nur sehr wenig, wie sich aus unserem Befund  $n_a = 3·5$  ergeben hat.

Die Sachverhalte 1 und 2 sind in der Theorie begründet, die der eine von uns entwickelt hat.<sup>3</sup> Wir wollen hier vom Standpunkt dieser Theorie den Fall 3 untersuchen.

Die stufenweise Hydrolyse der Diacetylweinsäure und die inverse Reaktion der Acetylierung der Weinsäure führen zu dem Gleichgewichte

$$\frac{M^2}{DW} = nn' = K,$$

<sup>1</sup> Siehe in der Zusammenstellung bei A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chemie, 99 (1931), 311, die Zahlen unter  $\kappa_a$ .

<sup>2</sup> Literatur bei A. Skrabal und G. Muhry, Monatshefte für Chemie, 42 (1921), 160.

<sup>3</sup> A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 741.

wo  $n$  das Konstantenverhältnis der sauren Hydrolyse,  $n'$  das der sauren Acetylierung,  $M, D, W$  die Konzentrationen von Monacetylweinsäure, Diacetylweinsäure und Weinsäure im Gleichgewichte und  $K$  die Konstante dieses Gleichgewichtes bedeutet. Die Bedingungen, unter welchen  $n$  und  $n'$  gefunden worden sind, seien ferner derart, daß alle drei Säuren so gut wie vollkommen als undissoziierte Säuren vorliegen.

Gehen wir zu den Bedingungen über, wo die Verseifung und ebenso die Acetylierung eine alkalische ist, so sind dies auch die Bedingungen, unter welchen die drei Säuren als sekundäre Anionen vorliegen, und bezeichnen wir die Konzentration der letzteren durch zweifache Strichlierung der Symbole, so gilt analog

$$\frac{M''^2}{D'' W''} = n_a n'_a = K_a,$$

wo  $n_a$ , beziehungsweise  $n'_a$  die Verhältnisse der Konstanten der stufenweisen alkalischen Verseifung, beziehungsweise Acetylierung sind.

Nun sind  $K_a = n_a n'_a$  und  $K = n n'$  voneinander nicht unabhängig, sondern, wie sich leicht zeigen läßt, durch die Beziehung verknüpft

$$K_a = \frac{(\delta'_1 \delta'_2)^2}{\delta''_1 \delta''_2 \delta_1 \delta_2} K,$$

wo die ungestrichenen  $\delta$  die beiden Dissoziationskonstante der Weinsäure, die einfach gestrichenen die der Monacetylweinsäure und die doppelt gestrichenen die der Diacetylweinsäure bedeuten.

Erstere und letztere sind bekannt,<sup>1</sup> die Konstanten der Monacetylweinsäure sind noch nicht gemessen worden. Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die Konstanten dieser Säure in der Mitte zwischen den betreffenden Konstanten der beiden anderen Säuren liegen.

Wenn wir setzen:

$$\left. \begin{aligned} \delta'_1 &= \sqrt{\delta_1 \delta''_1}, \\ \delta'_2 &= \sqrt{\delta_2 \delta''_2}, \end{aligned} \right\} (*)$$

so wird  $K_a = K$  identisch und — aus den seinerzeit dargelegten Gründen — auch  $n_a = n$ : Das Konstantenverhältnis der alkalischen und sauren Verseifung der Diacetylweinsäure ist dasselbe.

Nun werden die Gleichungen (\*) voraussichtlich nur angenähert gelten und demgemäß werden auch  $n_a$  und  $n$  nur annähernd gleich sein.

<sup>1</sup> C. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie, 96 (1920), 381; S. Deakin und A. C. D. Rivette, l. c. 77 (1918), 1018.



Es bedarf also nicht der Hypothese von der Abstoßung der Hydroxylionen durch reagierende Anionen, um die Verschiedenheit, beziehungsweise Gleichheit des Konstantenverhältnisses der alkalischen Verseifung einerseits, der sauren andererseits zu erklären. Der experimentell feststellbare Sachverhalt folgt zwangsläufig aus Überlegungen, die frei von Hypothesen sind.

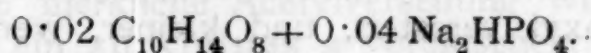
### Verseifung des Diacetylweinsäuredimethylesters.

Zunächst wurde aus Weinsäure der Dimethylester hergestellt<sup>1</sup> und letzterer acetyliert.<sup>2</sup> Nach dem Erhitzen des Esters mit Acetylchlorid im Überschuß unter Rückfluß durch einige Stunden, wurde am Wasserbade das unveränderte Acetylchlorid abdestilliert, worauf der Kolbeninhalt bei langsamem Erkalten erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol resultierte der reine Diacetylweinsäureester vom Schmelzpunkt 103°.

Da das Methyl dieses Esters sehr rasch reagiert, konnte nicht mit Natron verseift werden. Als Verseifungsmittel geeigneter Alkalinität erwiesen sich sekundäres Phosphat, in welchem die Reaktion langsam vorwärts schreitet, und Borax, der rascher verseift. Die Auflösung des Esters erfolgte wie vorhin beim Diacetylweinsäureanhydrid. Auf 1 l Reaktionsgemisch kamen 75 cm<sup>3</sup> Aceton.

Bei dem folgenden Versuch wurde das sekundäre Phosphat mit Salzsäure zu primärem titriert. Die Bremsung der Reaktion erfolgte also erst während der Titration, was aber nichts zur Sache hatte, weil die Verseifung im sekundären Phosphat nur langsam verläuft. Titriert wurde mit Methylrot und dem Titrierexponenten 4·8 gegen eine Vergleichsfärbung.

### 3. Versuch.



$l_2 - l_1$	$b - a$	$10^4 k_{ac}$
—	0·03959	—
310	0·03237	0·77
1030	0·02575	0·87
620	0·02363	0·86
1080	0·02117	0·80
1620	0·01859	0·81
3000	0·01545	0·84
4540	0·01255	0·86

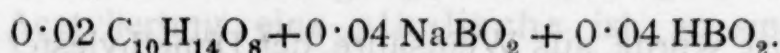
Mittel... 0·83

<sup>1</sup> Vgl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit über die Verseifung der Methylester der stereoisomeren Weinsäuren von A. Skrabal und L. Hermann.

<sup>2</sup> Siehe hierüber W. H. Perkin, Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 274, und A. Pictet, Ber. chem. Ges., 15 (1882), 2242.

Bei dem Boraxversuch wurden die Analysenproben mit Glycerin versetzt und die aus der Borsäure gebildete Komplexsäure in bekannter Weise titriert. Durch die Überführung der Borsäure in die stärkere Glycerinborsäure wurde das reagierende System gleichzeitig fixiert, was in Anbetracht der größeren Verseifungsgeschwindigkeit auch angezeigt erschien.

#### 4. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - n$	$k_{ae}$
—	0.03245	—
12	0.02555	0.0355
15	0.02080	0.0340
20	0.01704	0.0325
25	0.01406	0.0321
30	0.01158	0.0341

Mittel.... 0.0336

Bei beiden Versuchen ist der nach Äquivalenten berechnete Koeffizient innerhalb der Titrationsfehler so gut wie konstant. Ein Gefälle ist mit Sicherheit nicht feststellbar. Hieraus folgt, daß das Konstantenverhältnis  $n = 2$  oder nicht weit hievon entfernt ist: Die Methyle verseifen voneinander unabhängig, d. h. mit derselben Geschwindigkeit, ob nun das zweite Carboxyl verestert oder ionisiert ist.

Das Konstantenverhältnis bei der alkalischen Verseifung des Rechtsweinsäuremethylesters ist — je nach der Konzentration des verseifenden Esters — 14, beziehungsweise 20. Die Reaktionsfähigkeit der Gruppen ist hier keine unabhängige, sie ist größer, wenn das andere Carboxyl verestert, und kleiner, wenn es ionisiert ist.

Ungefähr waren diese Verhältnisse vorauszusehen. Die unabhängige Reaktion wird um so eher gewährleistet sein, je »separierter« die beiden Gruppen in der Molekel angeordnet sind. Die Separierung kann ebensowohl durch die räumliche Entfernung (Beispiel: Oxalsäureester und Bernsteinsäureester), wie durch die Zahl und Mächtigkeit der trennenden »Scheidewände« (Beispiel: Weinsäureester und Diacetylweinsäureester), natürlich auch durch beide Umstände bedungen sein.

Hand in Hand mit der Annäherung des Konstantenverhältnisses der alkalischen Verseifung an den Grenzwert 2 geht die des Verhältnisses der Dissoziationskonstanten der dem Ester zugrunde liegende Dicarbonsäure  $\Delta = \delta_1 : \delta_2$  an den Grenzwert 4. Letzteres Verhältnis ist bei der Diacetylweinsäure tatsächlich klein. Deakin und Rivette, deren Arbeit uns leider nur aus dem Zentralblattreferat bekannt ist, geben für die Konstanten der Säure an  $2.5 \times 10^{-2}$  und »zirka«  $0.11 \times 10^{-2}$ . Das  $\Delta$  wäre demnach allerdings größer



als aus dem  $n$  der Verseifung zu erwarten ist, doch ist zu berücksichtigen, daß die Zahl für die zweite Konstante unsicher sein mag und daß ebensowohl  $\Delta$  wie  $n$  mit der Konzentration variieren, also auf dieselbe Konzentration zu beziehen wären.<sup>1</sup>

Bezieht man die gefundenen Konstanten  $k_{ae}$  unserer Versuche auf  $[\text{OH}'] = 1$  unter Benutzung von  $2 \cdot 0 \times 10^{-7}$  für die zweite Konstante der Phosphorsäure und  $5 \cdot 7 \times 10^{-10}$  für die Dissoziationskonstante der Borsäure,<sup>2</sup> so erhält man  $k_{ae} = 1700$ , beziehungsweise  $k_{ae} = 1900$  in guter Übereinstimmung. Als Mittel wollen wir  $k_{ae} = 1800$  annehmen. Das ist der Größenordnung nach die Geschwindigkeit, mit der auch der Ameisensäureester (Dissoziationskonstante der Säure  $2 \times 10^{-4}$ ) alkalisch verseift. Das Methyl des Oxalsäureesters (erste Dissoziationskonstante der Säure  $5 \cdot 7 \times 10^{-2}$ ) verseift mit der Gruppengeschwindigkeit 85000. Die drei Ester zeigen deutlich, daß die Verseifungsgeschwindigkeit nicht allein nur von der Säurestärke abhängig ist, obgleich letztere sicher eine mitbestimmende Rolle spielt.

Aus dem  $n = 2$  und dem  $k_{ae} = 1800$  ergeben sich für die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung des Diacetylweinsäuredimethylesters zu Diacetylweinsäure die Stufenkonstanten:

$$k_1 = 3600,$$

$$k_2 = 1800.$$

Die Acetyle verseifen alkalisch im Diacetylweinsäureester wahrscheinlich wesentlich rascher als im sekundären Diacetylweinsäureanion, doch dürfte ihre Geschwindigkeit gegenüber der der Methyle noch stark zurückstehen, so daß kaum anzunehmen ist, daß die Verseifung der Acetyle bei den Versuchen 3 und 4 eine Rolle spielt. Eine merkliche Acetylverseifung würde hier für die Methylverseifung ein zu kleines  $n$  vortäuschen.

#### Zusammenfassung.

Es wurde die alkalische Verseifungsgeschwindigkeit der Diacetylweinsäure und ihres Methylesters untersucht.

Im Methylester verseifen die Methyle mit einer weit größeren Geschwindigkeit als die Acetyle. Das Konstantenverhältnis der stufenweisen Methylverseifung ist ungefähr 2 : 1.

Das Konstantenverhältnis der stufenweisen Acetylverseifung in der Diacetylweinsäure ist rund 3·5 : 1.

<sup>1</sup> A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 382.

<sup>2</sup> H. Menzel, Zeitschr. physik. Chemie, 100 (1922), 295.

Aus dem  $w = 2$  und dem  $k_{\text{rel}} = 1800$  ergeben sich für die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung der Diäcetylweinsäure zu Diäcetylweinsäure die Stufenkonstanten:

$$k_1 = 2800, \quad k_2 = 2800, \quad k_3 = 2800$$

Die Acetyl-Verseifung alkalisch im Diäcetylweinsäure-System verläuft wesentlich rascher als im System Diäcetylweinsäure-Methyl-Verseifung, doch dürfte ihre Geschwindigkeit gegenüber der der Methyl-Verseifung noch stark zurückstehen, so daß kaum anzunehmen ist, daß die Verseifung der Acetyl- bei den Versuchen 3 und 4 eine Rolle spielt. Eine merkliche Acetyl-Verseifung wurde hier für die Methyl-Verseifung ein zu kleines  $w$  voraussetzen.

Zusammenfassung.

Die alkalische Verseifung der Diäcetylweinsäure verläuft in drei Stufen, wobei die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1, k_2, k_3$  für die einzelnen Stufen konstant sind. Die Geschwindigkeit der Verseifung ist von der Konzentration der Diäcetylweinsäure und der Konzentration der Alkali- abhängig. Die Verseifung verläuft bei  $20^\circ\text{C}$  rascher als bei  $10^\circ\text{C}$ .

Das Konzentrationsverhältnis der stufenweisen Acetyl-Verseifung der Diäcetylweinsäure ist rund 3:1:1. Die Geschwindigkeit der Verseifung ist von der Konzentration der Diäcetylweinsäure und der Konzentration der Alkali- abhängig. Die Verseifung verläuft bei  $20^\circ\text{C}$  rascher als bei  $10^\circ\text{C}$ .

die  
Fur  
gan  
Fetta  
Alka  
Reak  
Lösu  
die  
Alde  
einer  
gebu  
säure  
bei  
viel  
dage  
bei  
Best  
ein  
ist  
wass

meris  
Verh  
tische



# Studien über den Trimethylacetaldehyd

## I. Mitteilung

Von

Adolf Franke und Hermann Hinterberger

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Bekanntlich unterscheidet sich der Benzaldehyd — und auch die zyklischen Aldehyde vom Typus des Benzaldehyds (Anisaldehyd, Furfurol u. dgl) — von den Fettaldehyden in einigen Reaktionen ganz wesentlich. So kann der Benzaldehyd im Gegensatze zu den Fettaldehyden nicht zum Paraldehyd polymerisiert werden; mit konz. Alkalien gibt er Benzylalkohol und Benzoesäure (Cannizzaro'sche Reaktion) und mit geringen Mengen Cyankali in alkoholischer Lösung Benzoin (Benzoinkondensation). Bei den Fettaldehyden tritt die Cannizzaro'sche Reaktion gewöhnlich nur dann ein, wenn die Aldehydgruppe an Wasserstoff, wie beim Formaldehyd, oder mit einem C-Atom in Bindung steht, an das direkt kein Wasserstoff gebunden ist, wie beim  $\alpha$ -Oxyisobutyraldehyd, der in Oxyisobuttersäure und Isobutylenglykol gespalten wird.<sup>1</sup> Es tritt diese Reaktion bei anderen Fettaldehyden nur in untergeordneter Weise ein, da viel rascher Aldolkondensation erfolgt. Die Benzoinkondensation dagegen ist bisnun ein Spezifikum der aromatischen Aldehyde und bei den Fettaldehyden noch nicht beobachtet worden. Auch beim Bestrahlen mit der Quarzquecksilberlampe zeigt der Benzaldehyd ein Verhalten, welches von dem der Fettaldehyde völlig verschieden ist. Während die letzteren hierbei glatt in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff zerfallen, spaltet der Benzaldehyd kein Kohlenoxyd ab.<sup>2</sup>

Es erschien nun nicht uninteressant, diese Reaktionen (Polymerisation, Cannizzaro'sche Reaktion, Benzoinkondensation und Verhalten bei Bestrahlung mit ultravioletterem Licht) an einem aliphatischen Aldehyd zu studieren, der die Aldehydgruppe analog den

<sup>1</sup> Franke, M., 21, 1122.

<sup>2</sup> Franke, M., 34, 797.

zyklischen Aldehyden vom Typus des Benzaldehydes an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden enthält, wie es beim Trimethylacetaldehyd der Fall ist.

Von diesem Aldehyd ist sehr wenig bekannt, da eine geeignete Darstellungsmethode bisher fehlte. Es war nun die erste Aufgabe, nach einer solchen zu suchen und, wie nachstehende Zeilen zeigen werden, ist es jetzt möglich, den Trimethylacetaldehyd in beliebigen Mengen darzustellen.

Tissier<sup>1</sup> erhielt bei der Reduktion von Trimethylacetylchlorid durch Natriumamalgam den Trimethylacetaldehyd in sehr schlechter Ausbeute. Bouveault<sup>2</sup> stellte den Aldehyd durch Anwendung der Grignard'schen Reaktion aus dem Tertiärbutylchlorid und Ameisensäuremethylester dar, erhielt aber ebenfalls von dem zu erwartenden Körper nur sehr geringe Mengen neben dem primären Alkohol  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . Vom Aldehyd stellte er das Semicarbazon (F. P. 192°) dar. Der Versuch, den Aldehyd durch Glühen eines Gemenges von ameisensaurem und trimethylelessigsäurem Barium,<sup>3</sup> beziehungsweise Calcium<sup>4</sup> darzustellen, lieferte ebenfalls zu geringe Ausbeuten.

Samec<sup>5</sup> versuchte den Trimethylacetaldehyd durch Oxydation des Tertiärbutylcarbinols mit Bichromatlösung darzustellen, konnte aber das Carbinol nur mit höchstens 4% Ausbeute aus tertiärem Butylbromid und Paraformaldehyd durch Anwendung der Grignard'schen Reaktion erhalten. Aus dem Oxydationsgemisch isolierte er neben dem Aldehyd (45%) Methylisopropylketon, unverändertes Carbinol und Trimethylelessigsäure-trimethyläthylester. Das Auftreten des Methylisopropylketons führt Samec auf eine Umlagerung im Molekül des Trimethylacetaldehyds zurück. So hat auch Schindler<sup>6</sup> beim Versuche, den Aldehyd durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Trimethyläthylidenmilchsäure darzustellen, statt des erwarteten Aldehyds nur das isomere Keton erhalten.

Wir stellten den Trimethylacetaldehyd durch Dehydrierung des Tertiärbutylcarbinols unter Anwendung der pyrogenetischen Kontaktreaktionen organischer Verbindungen<sup>7</sup> dar.

#### Darstellung des Tertiärbutylcarbinols.

Als Ausgangsmaterial im weiteren Sinne diente der Isobutylalkohol vom Siedepunkte 106 bis 108°, der beim Durchleiten durch

<sup>1</sup> Tissier, C. r., 112, 1065 bis 1068.

<sup>2</sup> Bouveault, C. r., 138, 1108.

<sup>3</sup> Tissier, A. chim., (6) 29, 353.

<sup>4</sup> Friedel und Silva, C. r., 77, 51.

<sup>5</sup> Samec, A., 351, 255; Bezüglich einer Darstellung des Trimethylacetaldehydes aus Trimethylbrenztraubensäure, beziehungsweise Trimethylmilchsäure siehe: Richard, A. chim. et phys., 8, 21, 371, 394.

<sup>6</sup> Schindler, M., 13, 647.

<sup>7</sup> M., 43, 56.



ein mit Messingspänen gefülltes Messingrohr in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bei Dunkelrotglut (500 bis 550°) kontaktpyrogenetisch Isobutylaldehyd, und zwar in einer Ausbeute von 75%, wenn frische Messingspäne verwendet wurden, ergab.

Der auf diese Weise erhaltene Isobutylaldehyd (1 Mol) wurde durch Kondensation mit Formaldehyd (2 Mole)<sup>1</sup> und alkoholischem Kali in 2, 2-Dimethylpropan 1, 3-Diol übergeführt. Das Glykol konnte so in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Dieses Glykol<sup>2</sup> wurde nun durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure unter Druck in das Propanol-1, Dimethyl-2, Brom-3 übergeführt. Hierbei konnte die l. c. gemachte Beobachtung, daß auch bei Anwendung eines zehnfachen Überschusses an Bromwasserstoffsäure die Bromierung bei der Bildung des Bromhydrins stehen bleibt, vollauf bestätigt werden. Die durchschnittliche Ausbeute an Bromhydrin ergab 70% der Theorie.

Bezüglich der Reduktion des Bromhydrins (Propanol-1-Dimethyl-2, 2-Brom-3) liegt eine Angabe vor (l. c.), doch wurde die Methode derart verbessert — die Ausbeute von 12·5% auf fast 60% erhöht —, daß es nicht unwichtig erscheint, Angaben darüber zu machen.

### Reduktion des Propanol-1, Dimethyl-2, Brom-3.

160 g Bromhydrin (Sp. 73 bis 74° bei 10 mm Hg) wurden in einer mit Rückflußkühler versehenen birnenförmigen Flasche mit 300 g Wasser versetzt und im Verlaufe von 3 Tagen 1800 g 4 prozentiges Natriumamalgam unter Rührung eingetragen. Während der Reduktion wurde aus einer Bombe Kohlensäure zur Neutralisation des sich bildenden Alkalis eingeleitet. Nach Ausäthern und Trocknen des ätherischen Auszuges mit Pottasche ging bei der Destillation mit aufgesetztem Dephlegmator zuerst der Äther über, dann eine geringe Menge bis 110° und von 110 bis 130° das Carbinol, das bei nachheriger Rektifizierung von 112 bis 113° mit geringem Vor- und Nachlauf überging (30 g). Zurück blieb noch unverändertes Bromhydrin, das im Vakuum destilliert wurde und 63·4 g wog. Die Ausbeute an Tertiärbutylcarbinol war somit fast 60% der Theorie.

### Darstellung des Trimethylacetaldehyds.

Zur Darstellung des Trimethylacetaldehyds wurden die Dämpfe von 24 g des nach obiger Reduktion erhaltenen Tertiärbutylcarbinols (Sp. 112 bis 113°) bei Dunkelrotglut über Messingspäne geleitet und das

<sup>1</sup> M., 26, 43.

<sup>2</sup> M., 34, 1898.

sich dabei entwickelnde Gas aufgefangen. Das bei dieser Dehydrierung erhaltene Rohprodukt wog 16 g, das bei der Destillation mit aufgesetztem Dephlegmator in folgende Fraktionen zerfiel:

70 bis 80° .....	10 g,	
80 bis 95° .....	1.5 g,	
über 95° .....	4.5 g	(Carbinol, das deutlich den charakteristischen Geruch nach Kampfer zeigte und im Kolben teilweise erstarrte).

Die Ausbeute an Aldehyd aus dem in Reaktion getretenen Tertiärbutylcarbinol betrug 52.5% der Theorie.

Die Analyse des aufgefangenen Gases ergab nach Hempels technischer Methode folgende Zahlen:

100 cm<sup>3</sup> Gas enthielten:

0.5 cm <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> .....	0.5% CO <sub>2</sub> ,
11.5 cm <sup>3</sup> unges. K. W. ....	11.5% unges. K. W.,
13.4 cm <sup>3</sup> CO .....	13.4% CO
und .....	70.03% Wasserstoff.

Die Fraktion 75 bis 80° einer mehrmaligen Destillation unterworfen ergab als Siedepunkt für den reinen Trimethylacetaldehyd 75° (korr.).

Der Aldehyd ist eine leichtbewegliche, wasserklare Flüssigkeit von charakteristischem Aldehydgeruche und reduziert schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung.

I. 0.1569 g gaben 0.3980 g CO<sub>2</sub> und 0.1651 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1804 g gaben 0.4565 g CO<sub>2</sub> und 0.1886 g H<sub>2</sub>O.

Gef. I. 69.20% C und 11.77% H, II. 69.01% C und 11.70% H;

ber. für C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O 69.71% C und 11.71% H.

Als weiterer Beweis, daß tatsächlich der Trimethylacetaldehyd vorliegt, wurde 1 g desselben im Silberkolben mit Silberoxyd zur Trimethylelessigsäure oxydiert, das erhaltene Silbersalz in zwei Fraktionen geteilt und analysiert:

I. 0.1547 g Silbersalz gaben 0.0797 g Ag.

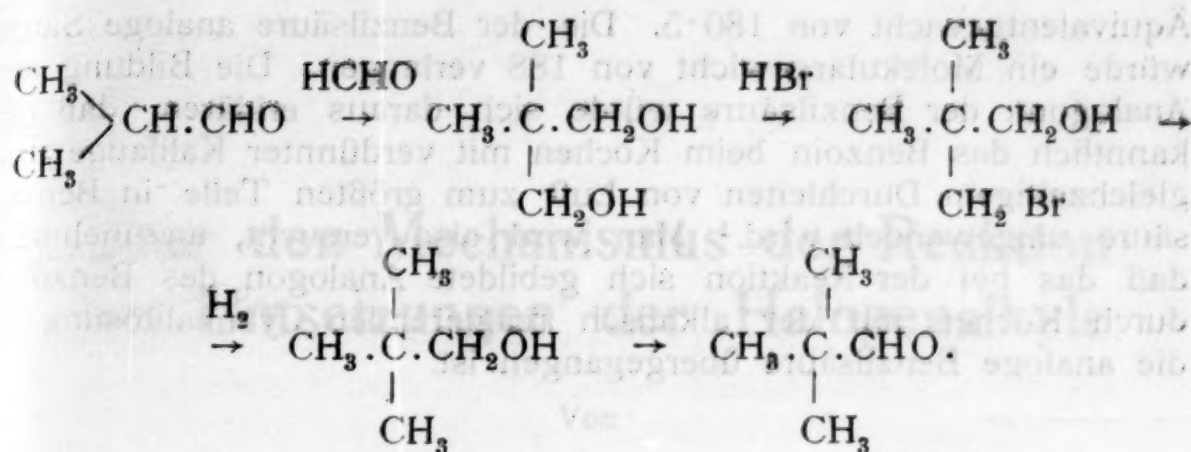
II. 0.1320 g Silbersalz gaben 0.0681 g Ag.

Gef. I. 51.52% Ag, II. 51.59% Ag;

ber. für C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Ag 51.63% Ag.

Die im Vorstehenden beschriebene Darstellung des Trimethylacetaldehyds (Propanal-2, 2-dimethyl) stellt eine glatt verlaufende Synthese von Propanal-2, 2-dimethyl aus Propanal-2-methyl dar.





### Polymerisation.

Was die Polymerisation betrifft, so zeigt der Trimethylacetaldehyd ein den Fettaldehyden analoges Verhalten.

2 g Trimethylacetaldehyd (Sp. 75 bis 78°) wurden durch Eis und Kochsalz abgekühlt und dazu einige Tropfen gekühlte, konzentrierte Schwefelsäure gegeben, wobei sofort Erstarrung eintrat. Nach Zugabe von Eiswasser wurde filtriert und das Reaktionsprodukt solange mit Wasser gewaschen, bis die saure Reaktion verschwunden war. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert erhielten wir den Körper in feinen Nadeln vom F. P. 82°.

0.2474 g gaben 0.6324 g CO<sub>2</sub> und 0.2627 g H<sub>2</sub>O.

Gef. 69.71% C, 11.88% H;

ber. für (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>3</sub> 69.71% C, 11.71% H.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigung im Apparate von Beckmann ergab:

I. 0.2535 g gelöst in 17.65 g Benzol ergaben Gefr. Erniedr. von 0.29°.

II. 0.6004 g gelöst in 17.65 g Benzol ergaben Gefr. Erniedr. von 0.68°.

Gef. I. 252.6, II. 255.1;

ber. für (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>3</sub> 258.

Es liegt somit der trimolekulare Trimethylacetaldehyd vor.<sup>1</sup>

Das Studium der anderen eingangs erwähnten Reaktionen des Trimethylacetaldehyds ist noch nicht abgeschlossen, doch sei es gestattet, über die vorläufigen Versuche Mitteilung zu machen.

Beim Erhitzen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung erhielten wir in geringer Ausbeute einen weißen, unter dem Mikroskope in Nadeln krystallisierenden Körper von sauren Eigenschaften [F. P. 223°]. Die Titration mit 0.1 norm. NaOH ergab ein

<sup>1</sup> Richard beschreibt einen trimolekularen Trimethylacetaldehyd, der von dem von uns erhaltenen völlig verschieden ist. Richard, A. chim. et phys., 8, 21, 394.

Äquivalentgewicht von 180.5. Die der Benzilsäure analoge Säure würde ein Molekulargewicht von 188 verlangen. Die Bildung des Analogons der Benzilsäure würde sich daraus erklären, daß bekanntlich das Benzoin beim Kochen mit verdünnter Kalilauge und gleichzeitigem Durchleiten von Luft zum größten Teile in Benzilsäure umgewandelt wird.<sup>1</sup> Man wird also versucht, anzunehmen, daß das bei der Reaktion sich gebildete Analogon des Benzoin durch Kochen mit der alkalisch reagierenden Cyankalilösung in die analoge Benzilsäure übergegangen ist.

<sup>1</sup> B., 19, 1868.

1, 3  
zeig  
wel  
war  
beid  
und  
und  
bezi  
verl  
artig  
lösu  
alko  
die  
Bron  
Sch

Arbe  
mit  
dies  
Bedi  
merk  
Dibr  
erst  
ein.  
Unte  
Erge

diss  
an  
A.,



# Über den Mechanismus der Reaktion bei Umsetzungen der Halogenalkyle

Von

Adolf Franke und Rudolf Dworzak

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

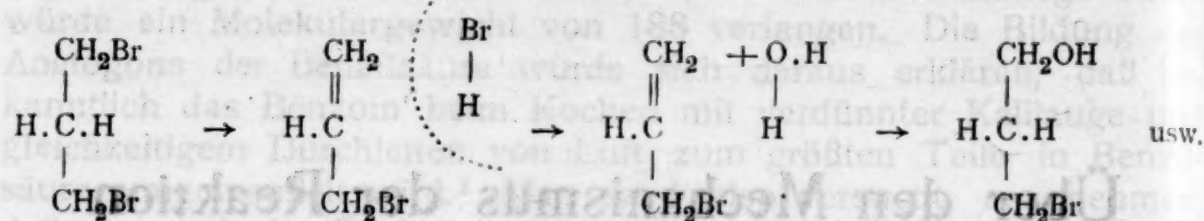
(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Der eine von uns<sup>1</sup> hat über das abnormale Verhalten einiger 1, 3-Dibrom-, beziehungsweise 1, 3-Dioxyparaffine berichtet. Es zeigte sich insbesondere, daß 1, 3-Dibrom- oder 1, 3-Dioxypropane, welche in 2, 2-Stellung durch 2 aliphatische Reste substituiert waren, sich durch eine überraschend große Reaktionsträgheit der beiden Bromatome, beziehungsweise Hydroxylgruppen auszeichneten, und zwar in Reaktionen, welche sonst bei diprimären Glykolen und Bromiden — im besonderen auch beim 1, 3-Dioxypropan, beziehungsweise 1, 3-Dibrompropan — glatt und mit guter Ausbeute verlaufen. Es wurde dort die Vermutung ausgesprochen, daß derartige Reaktionen (Überführung der Bromide durch kochende Soda-lösung in die Glykole, Einwirkung von Silberacetat, Cyankalium, alkoholischem Kaliumsulfhydrat<sup>2</sup> auf dieselben und schließlich auch die Herstellung der Dibromide aus den Glykolen durch rauchende Bromwasserstoffsäure oder Phosphortribromid) nach folgendem Schema:<sup>3</sup>

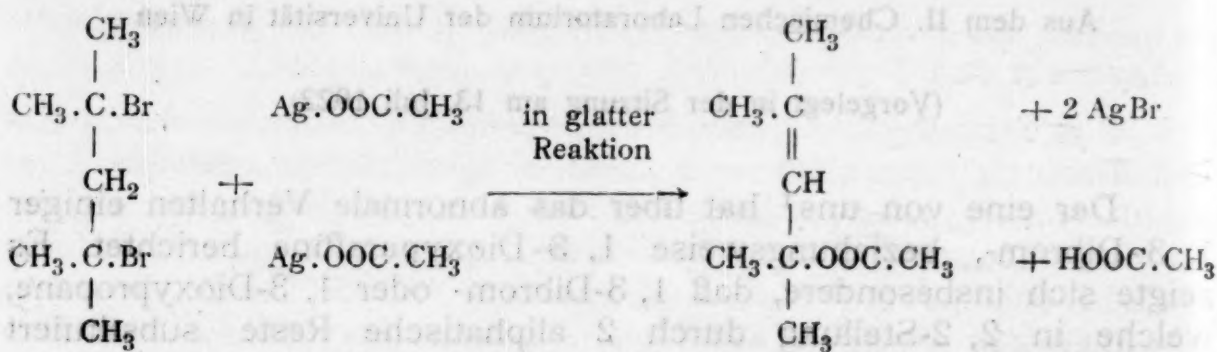
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXXIV, Heft 10, p. 1893 bis 1913.

<sup>2</sup> K. Rimböck (Dissertation, unveröffentlicht) hat im Anschluß an obige Arbeiten von A. Franke gezeigt, daß das 1, 3-Dibrom-2, 2-dimethylpropan auch mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat sehr schwer in Reaktion zu bringen ist. Aus dieser Arbeit geht hervor, daß das 1, 3-Dibrom-2, 2-dimethylpropan unter denselben Bedingungen, unter denen sich das 1, 3-Dibrompropan glatt umsetzt, noch nicht merklich in Reaktion trat. Wir haben den Versuch derart abgeändert, daß wir das Dibromid 8 Stunden am Rückflußkühler mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat kochten; erst bei dieser energischen Einwirkung trat die Umsetzung in erheblicherem Maße ein. Daraus erhellt, daß zwar kein qualitativer, aber doch ein großer quantitativer Unterschied besteht. Das Erstere steht in guter Übereinstimmung mit den sonstigen Ergebnissen dieser Arbeit.

<sup>3</sup> Vergleiche hierzu die Arbeiten J. U. Nef's über Alkylen- und Alkyliden-dissoziation bei Reaktionen organischer Verbindungen mit ihrer reichen Sammlung an Tatsachenmaterial, insbesondere: A., 298, 202 bis 374; A., 309, 126 bis 189; A., 318, 1 bis 57; A., 335, 191 bis 333.



verlaufen könnten. Die doppelte Substitution am mittelständigen Kohlenstoffatom würde eine derartige Dissoziationsfähigkeit aufheben; die Reaktionsbehinderung wäre so erklärlich. Eine Stütze für die Anwendung dieser Annahme auf den vorliegenden Fall bildete auch die in derselben Arbeit<sup>1</sup> gefundene Tatsache, daß



lieferte.

Es muß hier erwähnt werden, daß ein analoger Erklärungsversuch für die Reaktionsbehinderung bei gewissen Dialkylmalonestern<sup>2</sup> in Arbeiten von H. Meyer<sup>3</sup> wieder in Zweifel gezogen wurde. Auch A. Michael<sup>4</sup> hat sich gelegentlich der Darstellung von reinen Alkylmalonestern mit diesen Fragen befaßt und auch darauf verwiesen, daß ähnliche Verhältnisse bezüglich sehr wechselnder Reaktionsfähigkeit sich an substituierten Acetessigestern<sup>5</sup> und bei der Semicarbazonbildung<sup>6</sup> beobachten ließen.

Es galt also, eine Entscheidung zu suchen, ob die vorerwähnten Reaktionen durch direkten Austausch oder unter vorübergehender Abspaltung (Alkylen- oder Alkylidenspaltung) und folgender Anlagerung vor sich gehen.<sup>7</sup> Wir versuchten auf folgende Weise einen Beitrag hierzu zu liefern:

<sup>1</sup> A. Franke, Monatsh. für Chem., XXXIV, p. 1894.

<sup>2</sup> E. Fischer und A. Dilthey, B., 35, 844 ff.

<sup>3</sup> B., 39, 198 ff, dortselbst auch Literaturangaben über obiger Annahme widersprechende Erfahrungen an trihalogenierten Essigestern, Dimethylglutarsäureestern etc.

<sup>4</sup> Z. f. pr. Ch., 72, 537 ff.

<sup>5</sup> B., 20, 3054; B., 38, 2093; A., 257, 343.

<sup>6</sup> Lit. hierzu siehe Z. f. pr. Ch., 72, 543, Anmerkung 2.

<sup>7</sup> Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus bei doppelten Umsetzungen sind schon von mehreren Forschern wiedergegeben. Da es zu weit führen würde,



Wenn man eine der obigen Reaktionen mit einem optisch-aktiven Ausgangskörper (Alkohol, Halogenverbindung), bei dem die reagierende Gruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftet, vornimmt, so läßt sich, falls das Reaktionsprodukt ebenfalls in aktiver Form erhalten wird, mit aller Wahrscheinlichkeit sagen, daß die Reaktion nicht unter intermediärer Bildung eines Zwischenproduktes mit Doppelbindung vor sich gehen kann, da in diesem Falle das Zwischenprodukt infolge seiner Doppelbindung symmetrisch gebaut sein müßte und für eine bevorzugte Dirigierung der neu eintretenden Substituenten also kein Grund vorhanden wäre; es würden in diesem Falle aus Wahrscheinlichkeitsgründen gleiche Mengen der optischen Antipoden entstehen, das Reaktionsprodukt also inaktiv sein. Aus der Inaktivität desselben kann dagegen nicht mit gleicher Verlässlichkeit auf das Vorhandensein eines Zwischenproduktes mit Doppelbindung geschlossen werden, da erst zu untersuchen bleibt, ob nicht bei den während der Reaktion herrschenden Bedingungen Autorazernisierung eintritt.

Um nun für einige der vorerwähnten Reaktionen,<sup>1</sup> welche an 2, 2-alkylierten 1, 3-Dibromiden, 1, 3-Bromhydrinen und 1, 3-Glykolen nur sehr schwer oder gar nicht eintreten, eine Entscheidung im obigen Sinne zu treffen, führten wir dieselben mit optisch aktivem Sekundär-Butylalkohol, beziehungsweise seinen aktiven Derivaten durch.

Der inaktive Sekundär-Butylalkohol wurde nach den vorzüglichen Angaben von Pickard und Kenyon<sup>2</sup> in seine optisch aktiven Komponenten zerlegt und daraus auch das Bromid und Jodid in aktiver Form erhalten.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf das optisch aktive Sekundärbutyljodid, die in der allgemein üblichen Weise durchgeführt wurde,<sup>3</sup> erhielten wir das optisch aktive Sekundär-Butylmerkaptan.

näher darauf einzugehen, möge es genügen, auf die diesbezügliche Literatur hinzuweisen: Kékulé, Lehrbuch der org. Chem., I, p. 142 ff. — Werner, B., 44, 873. — E. Fischer, A., 381, 123 ff; A., 386, 374 ff; A., 394, 350 ff; vgl. ferner P. Pfeiffer, A., 383, 123. — P. Walden, B., 28, 1287 ff; B., 28, 2766; B., 32, 1833. — R. Wegscheider, M., 28, 98. — Purdie und Williamson, Journ. chem. Soc., 69, 837. — E. Fischer, B., 40, 493. — Mc Kenzie und Clough, Journ. chem. Soc., 95, 777 und 97, 2564. — O. Lutz, Z. f. phys. Chem., 70, 256. — J. U. Nef, A., 298, 202 bis 374; A., 309, 126 bis 189; A., 318, 1 bis 57; A., 335, 191 bis 333; vgl. dazu die Erwiderungen A. Michael, B., 34, 4028 ff., ferner Journ. f. pr. Ch., II. 60, 286 bis 384 und 60, 409 bis 486, weiters K. A. Burke und F. G. Donnan, Soc., 85, 555 (Zentralbl. 1904, I. 1549) und Biron (Zentralbl. 1901, I. 366).

<sup>1</sup> Monatsh. für Chem., XXXIV, 1893 bis 1913; vgl. auch die auf p. 1, Anm. 2 erwähnten Versuche bezüglich Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf 1, 3-Dibrom-2, 2-dimethylpropan.

<sup>2</sup> Robert Howson Pickard und Joseph Kenyon, Journ. of the Chemical Society, 99, 45 bis 72 (siehe experimenteller Teil!).

<sup>3</sup> Vgl. S. Reymann, B., 7, 1287 ff; über die Herstellung des inaktiven Sekundärbutylmerkaptans.

Obwohl obiger Versuch bereits zeigte, daß man vom optisch-aktiven Jodalkyl ausgehend mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat ein aktives Merkaptan erhält, auch dann, wenn das Halogenatom am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftet,<sup>1</sup> stellten wir doch, um uns zu überzeugen, daß im Verhalten zwischen Brom und Jod bei obiger Reaktion kein wesentlicher Unterschied besteht, aus einer weiteren Menge des optisch-aktiven Sekundär-Butylalkohols das Bromid dar. Wir erhielten das 2-Brombutan aus optisch-aktiven Sekundär-Butylalkohol durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure zum ersten Male in seiner aktiven Form. Seine sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen der in der Literatur beschriebenen<sup>2</sup> inaktiven Präparate überein. Auch dieses Bromid lieferte der Reaktion, mit Kaliumsulfhydrat unterworfen, Sekundär-Butylmerkaptan, dessen Aktivität wir einwandfrei feststellen konnten.

Um noch eine zweite der eingangs erwähnten Reaktionen zu untersuchen, versuchten wir die Rückverwandlung des optisch-aktiven Sekundär-Butyljodids in den Alkohol durch Kochen mit Sodalösung. Nach vierstündigem Kochen war das Jodid verschwunden; ein optisches Drehungsvermögen des gebildeten Alkohols konnte nicht festgestellt werden. Dies läßt im gegenwärtigen Falle jedoch keinen Schluß über den Verlauf der Reaktion zu, da ein Parallelversuch, bei dem optisch-aktiver Alkohol mit Sodalösung unter sonst ganz gleichen Bedingungen 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde, zeigte, daß die optische Aktivität des Alkohols hierbei auf einen Bruchteil (etwa  $\frac{1}{8}$ ) gesunken war.

Die Tatsache, daß der Ersatz des Halogenatoms durch die Sulfhydrylgruppe unter Erhaltung der optischen Aktivität vor sich geht, auch wenn der Austausch am asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfindet, läßt schließen, daß zur Erklärung des Verlaufes dieser Reaktion nur Hypothesen in Betracht kommen, welche nicht über ein symmetrisches Zwischenprodukt führen.

Es bleibt demnach nur übrig, die bei einigen Fällen beobachtete Reaktionsträgheit durch die allerdings nicht sehr befriedigende Annahme einer »sterischen Behinderung« verständlich zu machen.

## Experimenteller Teil.

### I. Darstellung des inaktiven Sekundär-Butylalkohols.

Die Darstellung des inaktiven Sekundär-Butylalkohols erfolgte durch Reduktion einer ätherischen Lösung von Methyläthylketon mit Natrium und Wasser.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Das opt.-inakt. Amylmerkaptan ist bereits lange bekannt. Zelinsky und Bruckhamenko, Bull. 1896, 2, 1641. — Brjukamenko, Journ. f. pr. Chem., II, 59, 45. — D. Hardin und S. Sikorsky, Zentralbl., 1908, I, 2142.

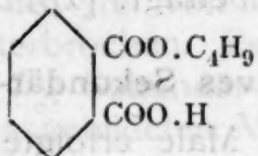
<sup>2</sup> V. Meyer und Müller, Journ. f. pr. Chem., II, 46, 183. — P. Freundler und E. Damond, Compt. rend. 141, 831; Bull. III, 35, 110.

<sup>3</sup> Norris und Green, Am. Chem. Journ., 26, 305; vgl. auch Bentley, Journ. of the Chem. Soc. of London, 67, 265.



## II. Trennung des Sekundär-Butylalkohols in seine optisch-aktiven Komponenten.

Die Spaltung des Sekundär-Butylalkohols in seine optisch-aktiven Komponenten erfolgte nach der Methode von Pickard und Kenyon;<sup>1</sup> der Alkohol wird zum sauren Phtalsäureester



verestert; durch wiederholte fraktionierte Krystallisation der Salze dieses Esters mit 1-Brucin erhält man nach Abspaltung des Brucins und Verseifung der optisch-aktiven Ester die aktiven Formen des Sekundär-Butylalkohols. Diese vorzügliche Methode erfordert zwar viel Zeit, Mühe und Sorgfalt, hat aber den Vorteil stets reinlichen Arbeitens und liefert bei genügend häufigem Umkrystallisieren in guter Ausbeute Fraktionen von großer optischer Reinheit. Das angewandte Brucin läßt sich leicht wiedergewinnen.

Wenn auch einige experimentelle Erfahrungen bei der Darstellung des aktiven Butylalkohols gemacht werden konnten, soll doch nicht näher darauf eingegangen werden, weil die Angaben von Pickard und Kenyon im wesentlichen vollauf bestätigt werden konnten.

## III. Darstellung der optisch-aktiven Halogenalkyle aus aktivem Sekundär-Butylalkohol.

### a) Optisch-aktives Sekundär-Butyljodid.

Die Darstellung des optisch-aktiven 2-Jodbutans erfolgte unter geringfügigen Abänderungen auf die in der oben erwähnten Arbeit von Pickard und Kenyon<sup>2</sup> angegebene Weise. Der Alkohol wurde mit etwa der dreifachen Äquivalentmenge Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.96$ ) in der Bombenröhre in einem Wasserbad von  $60^\circ$  rund eine halbe Stunde erwärmt. Man sah bald zwei Schichten. Nach dem Ausgießen wurde das Reaktionsgemisch im Scheidetrichter mit Wasser verdünnt und so das schwere Jodid von der wässrigen Jodwasserstoffsäure getrennt. Da es von Jod braun gefärbt war, wurde es mit ganz verdünnter Lauge bis zur Entfärbung und dann sofort mehrmals mit Wasser gewaschen. Das so gereinigte und kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknete Jodid destillierte bei einem Versuch zur Gänze zwischen  $117.5$  und  $118.5^\circ$  über, verfärbte sich aber besonders gegen Ende wieder sehr stark, so daß

<sup>1</sup> Robert Howson Pickard und Josef Kenyon, Journ. of the Chem. Soc. of London, 99, 45 bis 72.

<sup>2</sup> Journ. of the Chem. Soc. of London, 99, 65.

in Hinkunft von einer Destillation Abstand genommen wurde. Beim Aufbewahren über Chlorcalcium bleibt es klar und trocken, scheidet aber bei mehrwöchigem Stehen selbst in dunkler Flasche und an dunklem Orte wieder Jod aus. Das Drehungsvermögen wurde in äthylalkoholischer Lösung bestimmt und zu  $[\alpha]_D = -12.15$  gefunden. Das größte von Pickard und Kenyon erreichte Drehungsvermögen des 2-Jodbutans beträgt:  $[\alpha]_D = -31.98^\circ$ .

#### b) Optisch-aktives Sekundär-Butylbromid.

Die hier zum ersten Male erfolgte Darstellung des optisch-aktiven 2-Brombutans wurde ganz analog der eben beschriebenen Darstellung des 2-Jodbutans vorgenommen. Sie weicht damit auch nicht wesentlich von dem von V. Meyer und Müller<sup>1</sup> angegebenen Verfahren zur Herstellung des inaktiven Sekundär-Butylbromids ab.

Rund 2.5 g Sekundär-Butylalkohol wurden in einer Bombenröhre mit etwa der doppelten Volummenge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt. Es trat sofort Reaktion ein und noch vor dem Zerschmelzen der Röhre trübte sich die ganze Flüssigkeit und schied sich eine zweite Schichte allmählich ab. Die Röhre wurde dann eine Stunde bei 60° im Wasserbad erhitzt; die obere Schichte (Bromid) war etwas größer geworden. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, in einen Scheidetrichter ausgegossen und mit Wasser verdünnt, so daß das Bromid jetzt die untere Schichte bildet. Da das Reaktionsprodukt nicht durch Brom verunreinigt war, wurde es nur mit Wasser gewaschen (es scheint davon etwas schwerer zu trennen als das Jodid) und über Chlorcalcium getrocknet. Die vollkommen klare Flüssigkeit, welche denselben angenehmen Geruch wie das Jodid zeigte, wurde destilliert und ging zur Gänze zwischen 89 und 91° über (Ausbeute an destilliertem Produkt 1.434 g). Die Drehungsbestimmung ergab:  $[\alpha]_D = +6.36^\circ$ .

### IV. Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf optisch-aktives 2-Jodbutan.

#### a) Darstellung des optisch-aktiven Sekundär-Butylmerkaptans.

Es wurden 5 g 2-Jodbutan ( $[\alpha]_D = -12.15^\circ$ ), welche von der Drehungsbestimmung in 25 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst waren, mit 50 cm<sup>3</sup> einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat<sup>2</sup> versetzt.

<sup>1</sup> V. Meyer und Müller, Journ. für prak. Chemie, II, 46, 183.

<sup>2</sup> Das alkoholische Kaliumsulfhydrat wurde folgendermaßen hergestellt: Absoluter Äthylalkohol wurde durch langes Schütteln mit Silberoxyd und nachfolgendes Abdestillieren möglichst von Aldehyd befreit (L. W. Winkler, B., 38, 3612), darin das erforderliche feinst gepulverte Kaliumhydroxyd durch Schütteln in der Kälte gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Diese gesättigte (etwa 14%) Lösung von Kaliumsulfhydrat wurde in einer zugeschmolzenen Birne aufbewahrt. Sie bleibt darin vollkommen unverändert.



Nach einigem Stehen unter wiederholtem Schütteln wurde durch etwa 4 Stunden am Rückflußkühler bei gelinder Wasserbadtemperatur erhitzt. Dann wurde aus einem Fraktionierkolben abdestilliert. Man erhält in den ersten Anteilen eine vollkommen klare und farblose, alkoholische Lösung des Merkaptans, das sich auch durch den Geruch deutlich zu erkennen gibt. Allmählich wird der überdestillierende Alkohol fast frei von Merkaptan gefunden;<sup>1</sup> dann wurde die Destillation unterbrochen. Es wurden auf diese Weise in den ersten 22 cm<sup>3</sup> 1.17 g Sekundär-Butylmerkaptan (über die Ermittlung der Mengen des gebildeten Merkaptans und seine Identifizierung siehe Absatz b), in den nächsten 20 cm<sup>3</sup> 0.31 g Sekundär-Butylmerkaptan, zusammen also rund 1.48 g (theoretische Ausbeute 2.75 g) vorgefunden. Weitere Destillate gaben mit Merkurichlorid keine filtrierbaren Fällungen mehr. Die Bestimmung des Drehungsvermögens des Merkaptans aus erstgenannten zwei Fraktionen ergaben:  $[\alpha]_D = +12.36$ , beziehungsweise  $[\alpha]_D = +12.45$ .

Das Merkaptan dreht also im gleichen Sinne wie der Alkohol, aus dem es entstanden ist, und umgekehrt wie die Halogenverbindungen.

**b) Identifizierung des Sekundär-Butylmerkaptans und Gehaltsbestimmung in Form der Doppelverbindung  $C_4H_9SHgCl$ .**

Der Versuch einer Isolierung des Merkaptans war in Vorversuchen gemacht worden, doch ergab sich keine für so kleine Substanzmengen geeignete Methode und überdies handelte es sich darum, das gebildete Merkaptan vor der Drehungsbestimmung vor allen heftigen Angriffen zu bewahren.

Zur Bestimmung des Gehaltes der bei den Drehungsbestimmungen verwendeten Lösungen und zur Identifizierung des entstandenen Merkaptans wurde folgender Weg eingeschlagen:

Die alkoholische Lösung des Merkaptans wurde nach der Drehungsbestimmung mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Merkurichlorid »zur Analyse« versetzt; es bildete sich sofort eine schön weiße, dichte Fällung; ist diese beendet, so ist auch der Geruch nach Merkaptan verschwunden. Das Auftreten der Fällung stimmt mit den Angaben von Reymann<sup>2</sup> überein; ebenso mißglückten Versuche, mit Quecksilberoxyd, Kupferacetat oder Bleiacetat zu analysierbaren Substanzen zu gelangen. Im Gegensatz zur Annahme Reymann's erwies sich jedoch die bei Fällung mit alkoholischem Merkurichlorid entstehende Verbindung nicht als das Quecksilbermerkaptid  $[(C_4H_9S)_2Hg]$ , sondern wir konnten nachweisen, daß dieser Verbindung die Formel  $C_4H_9SHgCl$  zukommt. Sie steht

<sup>1</sup> Die Probe wurde stets durch Versuch einer Fällung mit alkoholischem Merkurichlorid (siehe b) gemacht.

<sup>2</sup> S. Reymann, B., 7, 1287 ff.

also, wie übrigens auch in ihrem Verhalten, in Analogie zu der von H. Debus<sup>1</sup> beschriebenen Verbindung  $C_4H_9SHgCl$ .

Die oben erhaltene weiße Fällung wurde abgesaugt, getrocknet und gewogen und daraus der Gehalt der Lösung an Merkaptan errechnet. Die Substanz läßt sich aus sehr viel Alkohol (für 5 g Substanz etwa 1 l Äthylalkohol) gut umkrystallisieren und lieferte, getrocknet, wieder eine rein weiße, pulverige Masse; unter dem Mikroskop zeigte sich, daß sie zur Gänze aus sehr kleinen, säulchenförmigen klaren Krystallen bestand. Beim Befeuchten mit Schwefelammon wird die Substanz schwarz. Reymann gibt Schmelzpunkt  $189^\circ$  an; dies konnten wir nicht finden. Beim Erhitzen im Glührohr färbt sich vielmehr die Substanz nach kurzem Aufschäumen gelb und bleibt in diesem Zustande bis fast zur Rotglut des Röhrchens. Dann kriecht daraus ein gelbes und unmittelbar darauf ein schwarzes Sublimat hervor, es hinterbleibt Kohle, die sich leicht verglühen läßt. Während des Erhitzens bemerkt man merkaptanähnlichen Geruch. Zur Analyse der Substanz wurden kombinierte Quecksilber-Halogenbestimmungen nach Liebig durch Erhitzen mit Kalk ausgeführt. Der das Halogen enthaltende Kalk wurde in Wasser aufgenommen, zur Überführung des gesamten Schwefels in Sulfat mit Wasserstoffsuperoxyd gekocht, dann mit Salpetersäure angesäuert und die Bestimmung in der üblichen Weise zu Ende geführt:

0.3069 g Substanz ergaben 0.1859 g Hg = 60.56% Hg;

0.3069 g " " 0.1341 g AgCl = 10.80% Cl.

0.3183 g " " 0.1924 g Hg = 60.45% Hg;

0.3183 g " " 0.1398 g AgCl = 10.86% Cl.

Ber. für  $C_4H_9SHgCl$  61.65% Hg, 10.91% Cl;

" "  $(C_4H_9S)_2Hg$  52.95% Hg.

Es besteht demnach kein Zweifel, daß die Verbindung der ersteren Formel entspricht und nicht das Quecksilbermerkaptid darstellt, als welches sie Reymann annahm und wie sie auch in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie<sup>2</sup> noch erscheint.

## V. Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf optisch-aktives 2-Brombutan.

1.434 g 2-Brombutan- $([\alpha]_D = +6.36^\circ)$  in  $25\text{ cm}^3$  absolutem Alkohol gelöst, wurden mit  $25\text{ cm}^3$  14% alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung versetzt. Schon in der Kälte setzte schwache Reaktion ein, die durch zweistündiges Erhitzen am Wasserbad mit Rückflußkühler vervollständigt wurde. Dann wurde abdestilliert und die

<sup>1</sup> H. Debus, A., 72, 18.

<sup>2</sup> IV. Auflage, Bd. 1, 371.



ersten 25 cm<sup>3</sup> der Drehungsbestimmung zugeführt, welche ein Drehvermögen von  $[\alpha]_D = -8.50$  ergab. Es wurde dann weiter destilliert, bis im Destillat mit alkoholischem Merkurichlorid nur mehr Spuren von Merkaptan zu finden waren. Beide Fraktionen wurden mit alkoholischem Merkurichlorid gefällt, filtriert, getrocknet und gewogen.

Fraktion I (Drehungsbestimmung) lieferte 1.38 g  $C_4H_9SHgCl \equiv 0.3824$  g  $C_4H_9SH$ ,

Fraktion II „ „ 0.27 g  $C_4H_9SHgCl \equiv 0.0741$  g  $C_4H_9SH$ ,

zusammen 0.4565 g  $C_4H_9SH$ ,

das sind ungefähr 50% der theoretischen Ausbeute (0.9433 g). Die Analyse der hierbei erhaltenen schwer löslichen Doppelverbindung wurde diesmal an der nicht umkrystallisierten Substanz vorgenommen:

0.2890 g Substanz ergaben 0.1322 g  $AgCl = 11.31\%$  Cl,

0.3657 g „ „ 0.1671 g  $AgCl = 11.30\%$  Cl,

woraus die Identität mit der früher erwähnten Verbindung  $C_4H_9SHgCl$  wieder deutlich hervorgeht. Im Reaktionsrückstand wurde nach möglicher Entfernung der organischen Substanzen das ionisiert vorhandene Brom bestimmt. Es fanden sich 1.886 g  $AgBr \equiv 0.8027$  g Br, was einer Umsetzung von 95.93% des angewandten Bromides (welches 0.8367 g Br enthielt) entspricht.

## VI. Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf

### 1,3-Dibrom-2,2-dimethylpropan

8 g des sorgfältigst gereinigten Dibromids (Siedepunkt 67° bei 13 mm Druck) wurden mit 2½ Molen Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung durch 8 Stunden in einem Kolben mit Glaschliff am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 3 Stunden begann sich die Flüssigkeit zu trüben und schied allmählich einen weißen Niederschlag aus; nach 8 Stunden wurde mit dem Erhitzen unterbrochen; die Lösung hatte einen scharfen merkaptanähnlichen Geruch; der Niederschlag wurde abfiltriert und löste sich leicht in Wasser; die wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zur Vertreibung von Schwefelwasserstoff einige Zeit am Rückflußkühler gekocht, hierauf vom Schwefel abfiltriert und in einem aliquoten Teil mit Silbernitrat gefällt. Es fanden sich im ganzen Rückstand 3.909 g Br; die Lösung wurde zur Gänze abdestilliert; in dem wie oben behandelten Destillationsrückstand fanden sich noch 0.407 g Br, so daß im ganzen 4.316 g ionisiertes Brom vorgefunden wurde. Das angewandte Dibromid enthielt 5.549 g Br.

Ein Teil der abdestillierten Lösung wurde mit alkoholischer Merkurichloridlösung versetzt, welche eine Trübung erzeugte, aus der nach einigem Stehen eine deutliche Fällung entstand. Der Niederschlag wurde abgenutscht, getrocknet und gewogen; es waren 4.2 g. Schon unter dem Mikroskop zeigte sich die Substanz als nicht einheitlich. Wir kochten sie daher mit einer großen Menge (etwa 1 Viertelliter) Äthylalkohol, um sicher alles Merkurichlorid zu entfernen. Die feste Substanz wurde weniger, ging aber nicht ganz in Lösung; ein Umkrystallisieren aus Alkohol ist nicht möglich. Der so gereinigte Rückstand wurde getrocknet und zeigte jetzt unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung krystallinisches Aussehen; er erschien nicht mehr uneinheitlich. Die Analyse durch Erhitzen mit Kalk ergab:

0.1976 g Substanz ergaben 0.0978 g AgCl = 12.24% Cl;

0.1976 g " " " 0.1198 g Hg = 60.63% Hg.

Der Formel  $C_5H_{10}S_2Hg_2Cl_2$   $\left[ \begin{array}{c} CH_2SHgCl \\ | \\ C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2SHgCl \end{array} \right]$  entspräche: 11.71% Cl, 66.14% Hg.

Beim Erhitzen im Glühröhr verhielt sich die Substanz ähnlich wie die Verbindung  $C_4H_9SHgCl$  und zeigte hierbei auch starken und unangenehmen Geruch.

## VII. Kochen des Jodids, beziehungsweise Alkohols mit Sodalösung.

### a) Rückverwandlung des 2-Jodbutans durch Kochen mit Sodalösung in den Sekundär-Butylalkohol.

5.0 g 2-Jodbutan ( $[\alpha]_D = -12.15^\circ$ ) wurden mit 10 g krystallisierter Soda und 100 cm<sup>3</sup> Wasser durch 4 Stunden am Rückflußkühler in einem Kolben mit Glasschliff zum Sieden erhitzt. Das Jodid, welches anfangs die untere Schichte bildete, verschwand allmählich und es hinterblieb eine farblose, schwach milchige Lösung. Beim Abdestillieren ging mit den ersten Anteilen der ganze Alkohol und wenig Wasser über; der Alkohol wurde durch Aussalzen mit Pottasche isoliert und in äthylalkoholischer Lösung der Drehungsbestimmung unterworfen. Ein Drehvermögen konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Menge des umgesetzten Sekundär-Butyljodids wurde durch Titration des im wässerigen Rückstand verbliebenen ionisierten Jods ermittelt. Es wurden für den ganzen Reaktionsrückstand 3.324 g Jod in ionisiertem Zustand gefunden. Das angewandte Jodid enthielt 3.447 g Jod, so daß die Umsetzung nach obiger Zeit ziemlich vollständig war.



**b) Kochen von optisch-aktivem Sekundär-Butylalkohol mit Sodalösung.**

Um zu sehen, ob durch das Kochen mit Sodalösung der optisch-aktive Sekundär-Butylalkohol an Aktivität einbüßt, wurde folgender Versuch angestellt.

Es wurden 2·5006 g Sekundär-Butylalkohol in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst ( $[\alpha]_D = -8\cdot40^\circ$ ). Nach Zusatz von 10 g krystallisierter Soda wurde die Drehungsbestimmung wiederholt und  $[\alpha]_D = -7\cdot40^\circ$  gefunden. Hierauf wurde unter den gleichen Bedingungen, wie im Hauptversuch, durch 4 Stunden gekocht, dann der Alkohol mit etwas Wasser abdestilliert, ausgesalzt und in äthylalkoholischer Lösung der Drehungsbestimmung unterworfen; sie ergab:  $[\alpha]_D = -1\cdot03^\circ$ .

Die optische Aktivität hatte also durch das Kochen beträchtlich abgenommen, woraus hervorgeht, daß auch der Verlust der Aktivität im Hauptversuch möglicherweise nur dem mehrstündigen Erhitzen mit Sodalösung zuzuschreiben sein könnte.

Ludwig Moser und Ernst Irányi

Chemisches Institut der Universität Wien, der Technischen Hochschule in Wien

Vorgelegt in der Sitzung am 14. November 1932





# Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

## I. Mitteilung

### Über die Anwendung der Hydrolyse zur Trennung von Titan, Eisen und Aluminium

Von

Ludwig Moser und Ernst Irányi

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1922)

Die Titan(4)-, Eisen(3)- und Aluminiumsalze sind in ihren wässrigen Lösungen weitgehend hydrolytisch gespalten, und zwar dem Grade nach in der genannten Reihenfolge. Genaue Messungen über die Abstufung der Polarität liegen nicht vor, doch wissen wir, daß die Eisen(3)verbindungen dem Titan(4) näher als dem Aluminium stehen, das eine weit stärkere Base als das dreiwertige Eisen bildet. Wir führten nun vorerst eine Reihe von Versuchen durch, die den Zweck hatten, geeignete Neutralisationsmittel zu finden, um durch stufenweise Verringerung der H-Ionenkonzentration das Prinzip der fraktionierten Hydrolyse anwenden und so zu einer Trennungsmöglichkeit obiger Elemente gelangen zu können, jedoch sei gleich hervorgehoben, daß die ersten Ergebnisse in dieser Hinsicht keine günstigen waren. Die Ursache des Mißerfolges liegt aber, wie wir feststellen konnten, nicht in der Art des Trennungsmittels, sondern in den Eigenschaften der gefällten Stoffe, die hier kurz gekennzeichnet seien.

Wir müssen festhalten, daß die durch Fällung erhaltenen Hydrate oder basischen Salze durchwegs Kolloide sind, was ganz besonders für das Titan zutrifft, demnach die Eigenschaft zur Adsorption anderer anwesender Salze besitzen, was im besonderen Maße für das Vollhydrat  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , aber auch für alle basischen, schwer löslichen Verbindungen gilt. Dieses Adsorptionsvermögen

der hydratischen Verbindungen ist als das eigentliche Hindernis bei allen auf stufenweiser Hydrolyse beruhenden Trennungsversuchen anzusehen.

So werden z. B. reine, nur Titan(4) enthaltende Lösungen bei Gegenwart von Sulfosalizylsäure (siehe p. . .) durch Ammoniak, Kaliumhydroxyd, Calcium- oder Bariumcarbonat, sowie durch Zinkoxyd vollständig gefällt, während aus nur Aluminium enthaltenden Lösungen unter denselben Bedingungen selbst durch Natriumphosphat in ammoniakalischer Lösung kein Niederschlag entsteht, dagegen vermag das Titanhydrat aus gemeinsamer Lösung bis zu 90 % seines Eigengewichtes an Aluminiumhydrat zu adsorbieren. Diese Neigung zur Adsorption erstreckt sich nicht nur auf leicht hydrolysierbare Verbindungen, sondern es werden auch starke Ionen, wie jene des Calciums, Zinks und Mangans usw. zurückgehalten. Versuche ergaben, daß auf 1 Mol Titanhydrat bis zu 1.25 Mol CaO adsorbiert wurden.

Ein Mittel, diese störende Adsorption der Vollhydrate hintanzuhalten besteht darin, daß man möglichst OH-arme Niederschläge zu erreichen anstrebt, was durch Fällung in der Hitze und womöglich aus saurer Lösung geschieht. So erhält man dichtere und besser filtrierbare Formen, die überdies weniger zur Bildung von Hydrosolen neigen. Da es sich aber dabei in der Regel um Stoffe handelt, die in Säuren mit höherer Wasserstoffionenkonzentration löslich sind, so kommen nur relativ schwache (z. B. Ameisen-Essig- Bernsteinsäure usw.) oder leicht zersetzliche (salpetrige Säure, schwefelige Säure) Säuren in Betracht. Übrigens ist es auch möglich, die Titansäure sogar aus mineralsaurer Lösung zu fällen, sie wird dann durch Kochen immer unlöslicher und behält diese Eigenschaft auch beim Erkalten bei; der Vorgang ist irreversibel und führt so zu einer quantitativen Abscheidung.<sup>1</sup> Der Niederschlag ist klein-flockiger als in schwach saurer Lösung, dicht, und es mangelt ihm, seinem geringen Wassergehalt entsprechend, das lästige Adsorptionsvermögen vollkommen. Allerdings genügt zur quantitativen Trennung die einfache Verwendung verdünnter Säure nicht, da die so herstellbaren H-Ionenkonzentrationen nicht genau kontrolliert werden können und unscharfe Trennungen ergeben würden. Die Aufgabe erscheint erst dann gelöst, wenn man ein geeignetes Neutralisationsmittel zur Hand hat, mit Hilfe dessen die geforderte schließliche H-Ionenkonzentration selbsttätig und exakt erreicht werden kann.

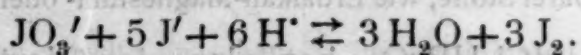
Auf Grund von theoretischen Überlegungen und von Vorversuchen kamen wir zur Überzeugung, daß eine fraktionierte Hydrolyse zur quantitativen Trennung von Titan(4) und Eisen(3) nicht möglich ist, da die Hydrolysebereiche dieser beiden Ionen zu nahe beieinander liegen, wohl aber ist es so möglich, das viel basischere Aluminium vom vierwertigen Titan zu scheiden.

<sup>1</sup> Lévy, C. rend. 105 (1887), 754.



## Titan und Aluminium.

Da die Titansäure nur in der Siedehitze hinreichend wasserarm ausfällt, so können nach dem oben Dargelegten nur solche Neutralisationsmittel brauchbar sein, die erst bei dieser Temperatur in Wirksamkeit treten, da wegen der tunlichsten Ausschließung von Vollhydraten bis dahin die Azidität der sauren Lösung möglichst erhalten bleiben soll. Hierzu könnte die schon lange bekannte Reaktion zwischen Kaliumjodat und überschüssigem Jodid in saurer Lösung, die in der Kälte mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit verläuft, herangezogen werden; in der Siedehitze dagegen findet der Umsatz im gewünschten Sinne unter quantitativem Verbräuche der Säure rasch statt und liegt das Gleichgewicht praktisch vollkommen auf der rechten Seite der Gleichung:



Ersetzt man die Jodverbindungen durch die analogen Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen, so erhält man 9 Systeme, die nur bis zu den charakteristischen Gleichgewichten neutralisieren, wobei die unter gleichen Bedingungen entstehenden Endaziditäten eine Trennungsmöglichkeit für das Titan (4) und Aluminium ergeben könnten.

Es war demnach der Verlauf der Neutralisation, der Einfluß der angewendeten Säure und die im Gleichgewichte erreichte Endkonzentration der H-Ionen zu untersuchen.

Angewendet wurden abgemessene Mengen gestellter Säure und die erreichte Azidität wurde durch Titration mit 0·25-norm. Natronlauge bestimmt. Da aber die in Lösung befindlichen freien Halogene den Indikator zerstören und Alkali binden, müssen sie entfernt werden, ohne daß die Azidität der Lösung verändert wird. Hierzu erwies sich Phenol geeignet; als Säure schwächer wie Kohlensäure, gestattet es die Verwendung von Methylorange und bindet die Halogene unter Bildung von Trisubstitutionsprodukten, deren Azidität zufolge ihrer Unlöslichkeit ausscheidet.

Die Versuche ergaben folgendes:

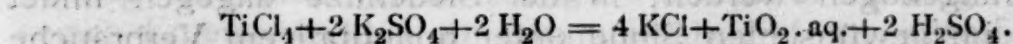
Angewendet: 25 cm<sup>3</sup> HCl (0·446-norm.) Halogensalzgemisch im dreifachen Überschuß, Gesamtvolumen 100 cm<sup>3</sup>, Kochdauer 40 Minuten, Wasserersatz, Zusatz von 1 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (siehe weiter unten).

Die 9 Systeme sondern sich scharf in 3 Gruppen:

a) mit schwacher		b) mit mittlerer		c) mit starker	
Neutralisationswirkung					
HCl-HClO <sub>3</sub>	Endazidität fast unveränd.			HBr-HBrO <sub>3</sub>	Endazidität 0·002-norm.
HCl-HJO <sub>3</sub>	Endazidität 0·10-norm.	HCl-HBrO <sub>3</sub>	Endazidität 0·048-norm.	HJ-HBrO <sub>3</sub>	Endazidität 0·000-norm.
HBr-HClO <sub>3</sub>	Endazidität fast unveränd.	HBr-HJO <sub>3</sub>	Endazidität 0·037-norm.	HJ-HJO <sub>3</sub>	Endazidität 0·000-norm.
HJ-HClO <sub>3</sub>	Endazidität 0·107-norm.				



Demnach scheiden die Systeme *a* und *c* für den gedachten Zweck als unbrauchbar aus, *a* wegen zu geringer Veränderung der Azidität, *c* wegen praktisch vollkommener Neutralisationswirkung, und es kann nur die Mittelgruppe *b* in Betracht kommen.<sup>1</sup> Durch Versuche wurde tatsächlich festgestellt, daß eine quantitative Abscheidung des Titans (4) noch bei einer Azidität von rund 0·05-norm. möglich ist, ohne daß dabei Hydrolyse von gleichzeitig anwesenden Aluminiumsalzen erfolgt. Diese Azidität wird am leichtesten durch das Reaktionssystem Salzsäure-Bromsäure bei Gegenwart von Sulfaten erreicht, weshalb ein Zusatz von Kaliumsulfat erforderlich ist, der überdies auch den Vorteil hat, daß sich in der Lösung intermediär Titanyl-sulfate bilden, die erst bei Siedehitze vollständig hydrolytisch gespalten werden, wodurch gut filtrierbare Niederschläge erhalten werden und die Adsorption von Aluminium wirksam verhindert wird.



Da das Titanhydrat so in einer Form ausfällt, die jede Adsorption ausschließt, ist dieses Verfahren auch dann zu empfehlen, wenn Titan (4) Verbindungen in Anwesenheit adsorbierbarer Stoffe, wie Erdalkali-Magnesium- oder Zinkionen gefällt wird.

Das System HCl-HBrO<sub>3</sub> hat also den Vorteil, daß die Einstellung der Gleichgewichtsazidität der gewünschten Azidität am nächsten kommt, überdies sind die entstehenden Halogene flüchtiger wie Jod und können durch Kochen leicht entfernt werden. Man erspart auch, da die eine der beiden Komponenten Salzsäure ist, einen größeren Zusatz fixen Alkalis.

Durch Versuche wurde der Einfluß der Kochdauer auf die Endazidität untersucht und gefunden, daß bereits nach den ersten 5 Minuten (vom Beginne des Siedens an gerechnet) die gewünschte Endazidität von ungefähr 0·05 norm. erreicht wird, und daß länger dauerndes Kochen (bis zu 40 Minuten) keine nennenswerte Verringerung der H-Ionenkonzentration bewirkt. Auf Grund dieser Erfahrungen wurde nun nachstehende Vorschrift für die Trennung von Titan (4) und Aluminium ausgearbeitet, deren Richtigkeit durch einige Analysenbeispiele erhärtet werden soll.

Man bestimmt zunächst die Summe von TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei zur Erzielung von Gewichtskonstanz mindestens 20 Minuten über dem Gebläse geglüht werden soll. Die gewogenen Oxyde werden durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat oder mit Natriumcarbonat allein aufgeschlossen, die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung unter Vermeidung von zu starker Erwärmung mit Natronlauge unter Verwendung von Methylorange neutralisiert. Nun läßt man mit einer Pipette 20 cm<sup>3</sup> Salzsäure (10 cm<sup>3</sup> HCl, D = 1·19 und 90 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) zufließen und wartet, bis in der Kälte Klärung der Flüssigkeit erfolgt ist. Nach Zusatz von 1 g Kaliumsulfat und etwa 1·5 g Kaliumbromat bringt man auf 200 cm<sup>3</sup>, erhitzt im bedeckten Becherglase zum Sieden und erhält das Gemisch 30 Minuten lang im schwachen Kochen, wobei sich TiO<sub>2</sub>·aq. quantitativ ausscheidet. Nach dem Absetzen filtriert man die heiße Lösung und spült das Becherglas, an dessen Wand sich stets ein fest haftender Überzug von Titansäure befindet, mit heißem Wasser aus. Da dieser Beschlag mechanisch nur schwer entfernbar ist, löst man ihn durch Kochen in wenig konzentrierter Salzsäure, fällt durch tropfenweisen Zusatz mit Ammoniak die restliche Titansäure abermals und filtriert durch dasselbe, inzwischen

<sup>1</sup> Es soll erwähnt werden, daß zur Verallgemeinerung des Bildes auch die Variation der Anfangsazidität erforderlich wäre. Dann würden die Endaziditäten der Gruppe *a* unter Beibehaltung derselben Kochdauer wieder wenig verschieden von der gewählten Anfangsazidität sein und die Einteilung der 3 Systeme prinzipiell dieselbe sein.



mit heißem Wasser aluminiumfrei gewaschene Filter. Der getrocknete Niederschlag wird samt dem Filter stark geglüht und die Titansäure als  $\text{TiO}_2$  gewogen.

Anmerkung: Die Lösung soll für  $100 \text{ cm}^3$  nicht mehr als  $0.05 \text{ g Al}_2\text{O}_3$  enthalten; ist dies der Fall, so verdünnt man auf ein größeres Volumen und muß die Kochdauer entsprechend verlängert werden (z. B. für  $400 \text{ cm}^3$  50 Minuten).

#### Analysenbeispiele:

Angewendet		Gefunden	Fehler
$0.0884 \text{ g TiO}_2$	$0.0713 \text{ g Al}_2\text{O}_3$	$0.0885 \text{ g TiO}_2$	$+0.1 \text{ mg TiO}_2$
$0.0624$	$0.0624$	$0.0624$	$\pm 0.0$
$0.1560$	$0.0125$	$0.1557$	$-0.3$
$0.0624$	$0.0624$	$0.0621$	$-0.3$
$0.0125$	$0.1560$	$0.0131$	$+0.6$
$0.0624$	$0.1560$	$0.0622$	$-0.2$

Die Kochdauer wechselte zwischen 30 und 50 Minuten, Kaliumbromat wurde in ein- bis fünffachem Überschuß, Kaliumsulfat zumeist  $1 \text{ g}$  verwendet, doch schadet auch die 10- bis 15fache Menge nicht; man sieht, daß der Einfluß dieser Variablen ohne Bedeutung für das Resultat ist.

Wir behalten uns vor, das Verfahren zur Trennung des Titans vom Chrom und vom Uran auszubauen.

Die Trennung der schweren Metalle von den leichteren wird durch die Zugabe von Ammoniumhydroxyd erreicht. Die schwereren Metalle bilden Hydroxide, während die leichteren in Ammoniumsalze übergehen. Die Trennung wird durch die Zugabe von Ammoniumhydroxyd erreicht. Die schwereren Metalle bilden Hydroxide, während die leichteren in Ammoniumsalze übergehen.

0.0024	0.0135	0.0024	0.0135
0.0024	0.0135	0.0024	0.0135
0.0024	0.0135	0.0024	0.0135
0.0024	0.0135	0.0024	0.0135
0.0024	0.0135	0.0024	0.0135

Die Trennung der schweren Metalle von den leichteren wird durch die Zugabe von Ammoniumhydroxyd erreicht. Die schwereren Metalle bilden Hydroxide, während die leichteren in Ammoniumsalze übergehen. Die Trennung wird durch die Zugabe von Ammoniumhydroxyd erreicht.

Durch Versuche wurde der Einfluss der Konzentration der Reagenzien auf die Trennung untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Trennung bei einer Konzentration von 0.05 norm. erreicht wird. Bei einer Konzentration von 0.10 norm. wird die Trennung nicht mehr erreicht.

Die Trennung der schweren Metalle von den leichteren wird durch die Zugabe von Ammoniumhydroxyd erreicht. Die schwereren Metalle bilden Hydroxide, während die leichteren in Ammoniumsalze übergehen. Die Trennung wird durch die Zugabe von Ammoniumhydroxyd erreicht.

Die Trennung der schweren Metalle von den leichteren wird durch die Zugabe von Ammoniumhydroxyd erreicht. Die schwereren Metalle bilden Hydroxide, während die leichteren in Ammoniumsalze übergehen. Die Trennung wird durch die Zugabe von Ammoniumhydroxyd erreicht.

Die

Die

Aus d

nach  
aus  
Schw  
Titan  
was  
oder  
gesch  
und  
eine  
vorhe  
fällter  
denn  
wurde  
Versu  
der V  
Unter  
Dage



# Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

## II. Mitteilung

### Die Trennung des Titans vom Eisen und Aluminium mit Sulfosalizylsäure

Von

Ludwig Moser und Ernst Irányi

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1922)

#### Titan und Eisen.

Die Trennung dieser beiden Elemente wird fast ausschließlich nach dem Verfahren von Gooch<sup>1</sup> ausgeführt, wobei das Ferriion aus der weinsäureammoniakalischen Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt wird. Zur Abscheidung der Titansäure im Filtrate muß die Weinsäure vorher zerstört werden, was durch Kochen der angesäuerten Lösung mit Kaliumpermanganat oder durch Kaliumpersulfat, oder schließlich mit Salpetersäure geschehen kann; jedenfalls wird hierdurch das Verfahren umständlich und langwierig. Deshalb versuchten Jamieson und Wrenshall<sup>2</sup> eine Verbesserung dadurch zu erzielen, daß sie das Titan(4) ohne vorhergehende Entfernung der Weinsäure mittels Natriumphosphat fällten. Nachteilig ist hierbei der Mangel einer sicheren Wägungsform, denn die im Original angegebene Formel eines Titanylphosphates wurde von keiner anderen Seite bestätigt; übrigens ist nach unseren Versuchen die durch Phosphorsäure ausfallende Titanverbindung in der Weinsäure nicht unbeträchtlich löslich, weshalb wir von einer Untersuchung der Zusammensetzung der Verbindung Abstand nahmen. Dagegen läßt sich das Titan aus schwach schwefelsaurer Lösung

<sup>1</sup> Gooch, Bull. Univ. St. Geol. Survey, 27 (1905), 17.

<sup>2</sup> Jamieson und Wrenshall, J. Industr. Eng. Ch., 6 (1914), 203.

bei Anwesenheit von Weinsäure durch Kupferron nach Thornton jr.<sup>1</sup> in der Kälte bestimmen und schließlich als  $\text{TiO}_2$  zur Wägung bringen. Auf diesem Wege ist eine quantitative Trennung dieses Elementes von Eisen und von Aluminium möglich. Es ist nur bedauerlich, daß dieses ausgezeichnete Verfahren wegen des hohen Preises des Fällungsreagens heute sehr kostspielig ist.

Die Anwendung der Weinsäure in der anorganischen Analyse beruht bekanntlich auf ihrer Fähigkeit, mit Schwermetallionen in alkalischer Lösung Komplexverbindungen zu bilden, eine Eigenschaft, die alle löslichen organischen mehrwertigen Oxyverbindungen zeigen; im analytisch verwendbaren Maße dann, wenn mindestens je eine Alkohol- (Phenol-) und eine Carboxylgruppe (Sulfosäuregruppe) vorhanden sind. So liefern Glyzerin und Rohrzucker nur einigermaßen beständige Eisen (3) verbindungen, unbeständige Titan (4)- und überhaupt keine Aluminiumkomplexionen; die Reaktionen des Titans in alkalischer Lösung sind verlangsamt, die des Aluminiums werden gar nicht beeinflusst. Dagegen verhalten sich Gärungsmilchsäure, Zitronensäure u. a., wie Weinsäure, ebenso die Salizylsäure, welche letztere, wie sofort gezeigt werden wird, in praktisch analytischer Hinsicht wesentliche Vorteile gegenüber der Weinsäure besitzt; diese sind:

1. Sublimierbarkeit bei Atmosphärendruck schon bei ungefähr  $280^\circ$ , daher durch Eindampfen und schwaches Erhitzen leicht quantitativ entfernbar.

2. Durch einfache Sulfurierung in die wasserlösliche Sulfosalizylsäure  $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{OH}(1)\text{COOH}(2)\text{SO}_3\text{H}(5)$  überführbar.

3. Es gewähren die drei verschieden stark sauren und daher verschieden reaktionsfähigen Gruppen eine reichere Anwendungsmöglichkeit und man kann durch Zusatz von Salzen entsprechender Säuren, entweder nur die Phenolgruppe, oder die Phenol- und Carboxylgruppe oder schließlich alle drei in Freiheit setzen, wodurch man verschiedene definierte H-Ionenkonzentrationen erhält. Der erste Fall tritt ein, wenn man Alkali- oder Ammoncarbonat zusetzt; da die Kohlensäure stärker als der saure Charakter des Phenols, aber schwächer als die beiden anderen Gruppen ist, so bildet sich die Säure  $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{OH}(1)\text{COONH}_4(2)\text{SO}_3\text{NH}_4(5)$ . Ammonoxalat bindet hingegen nur die Sulfosäuregruppe, wobei  $\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{OH}(1)\text{COOH}(2)\text{SO}_3\text{NH}_4(5)$  entsteht.<sup>2</sup>

Während Salizylsäure im kalten Wasser schwer löslich ist, demnach beim Ansäuern ihrer leicht löslichen Alkalisalze immer wieder in Form langer Krystallnadeln ausfällt, sind die Sulfosalizylsäure und ihre Alkalisalze im Wasser leicht löslich, was für ihre

<sup>1</sup> Thornton jr., Zeitschr. f. anorg. Ch., 87 (1914), 375; Belluci und Grassi, C. 1913, II. 716.

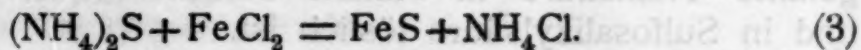
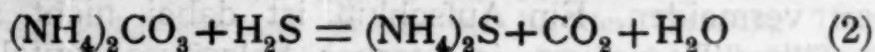
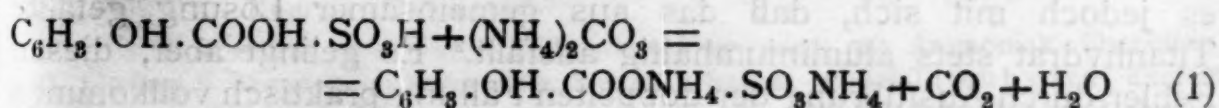
<sup>2</sup> Mendius, Ann., 103, (1855), 39.



analytische Verwertung von Bedeutung ist. Ihre Darstellung ist sehr einfach.<sup>1</sup>

50 g reine Salizylsäure werden in einem Becherglase von 300 cm<sup>3</sup> Inhalt mit soviel konzentrierter Schwefelsäure versetzt, daß sich eine breiige Masse bildet. Es wird auf dem Sandbade erhitzt, wobei Sulfurierung der Salizylsäure eintritt; bei geringem Überschuß der Schwefelsäure tritt zuweilen völliges Erstarren der Masse ein. Man erhitzt solange, bis wieder Verflüssigung eingetreten und die Farbe in Dunkelorange bis Violettbraun übergegangen ist. Während des nun folgenden Abkühlens rührt man, um ein Festsintern zu vermeiden, und löst schließlich durch langsamen Zusatz von Wasser. Will man reine Sulfosalizylsäure erhalten, so müßte man nunmehr die überschüssige Schwefelsäure durch Zugabe von Bleicarbonat ausfällen (das Bleisalz der Sulfosalizylsäure ist wasserlöslich und aus der Lösung wird mit Schwefelwasserstoff die Säure in Freiheit gesetzt), was aber für die analytische Verwendung nicht erforderlich ist. Man neutralisiert mit Ammoniak bis zum Farbenumschlag von Violettbraun in Gelbgrün, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure eben an und verdünnt auf 500 cm<sup>3</sup>. Die Gegenwart von Ammonsulfat schadet bei der Verwendung der sulfurierten Salizylsäure in keiner Weise.

Für die quantitative Bestimmung wendet man eine solche Lösung von sulfurierter Salizylsäure an, die ungefähr 3 g davon in 200 cm<sup>3</sup> Wasser enthält. Das Eisen(3) wird dann in der Weise als FeS gefällt, daß man mit Ammoncarbonat oder mit Natriumbicarbonat eben neutralisiert (wobei Salzbildung in der Sulfosäure- und Carboxylgruppe eintritt, während die gleichfalls saure Phenolgruppe erhalten bleibt) und in die Lösung in der Kälte Schwefelwasserstoff einleitet, wobei folgende Vorgänge sich abspielen:



Aus dieser schwach sauren Lösung fällt das Ferrosulfid quantitativ, ohne Titanhydrat zu adsorbieren.

#### Analysenvorschrift.

Das Oxydgemisch wird mit Kaliumbisulfat oder mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und die Schmelze in verdünnter kalter Schwefelsäure gelöst. Man versetzt mit 50 cm<sup>3</sup> sulfurierter Salizylsäurelösung (3 g in 200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O), fügt solange Ammoncarbonat hinzu, bis die undurchsichtig violettschwarze Farbe der Lösung in ein klares Rot umschlägt. Zur folgenden Fällung des Eisens wird in die auf 200 cm<sup>3</sup> verdünnte Lösung in der Kälte eine halbe Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet.

<sup>1</sup> J. Remsen, Ann., 179 (1875) 107.

und das gebildete Schwefeleisen am besten unter Verwendung von etwas Filterbrei filtriert, wobei zu achten ist, daß der Trichter stets gefüllt gehalten wird, damit Oxydation zu Ferrihydroxyd vermieden wird, das sich in der schwefelwasserstoffhaltigen Sulfosalizylsäure lösen und unter Bildung von kolloidalem Ferrosulfid durchs Filter gehen würde. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht mit kaltem Wasser, welches in 200  $\text{cm}^3$  10  $\text{cm}^3$  der Sulfosalizylsäurelösung enthält; es wird unter Verwendung von Ammoncarbonat genau neutralisiert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Ist alles Titan(4) im Filtrate, was man an der Farblosigkeit des durchlaufenden Waschwassers leicht erkennt, so verdrängt man die Waschflüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser (bis schwach saure Ferrichloridlösung keine Violettfärbung mehr gibt) und bestimmt das FeS entweder als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder wägt es nach Moser und Schattner<sup>1</sup> als FeS.

Das Filtrat wird zur Fällung der Titansäure mit Ammoniak übersättigt und zum Sieden erhitzt, bei welcher Temperatur man ungefähr 5 Minuten erhält. Nach dem Absetzen des Niederschlages dekantiert man mehrmals mit heißem ammoniakalischen Wasser, filtriert und bestimmt das  $\text{TiO}_2$  durch halbstündiges Glühen über dem Gebläse.

#### Analysenbeispiele:

Angewendet		Gefunden	
0.0619 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.0624 g $\text{TiO}_2$	0.0623 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.0619 g $\text{TiO}_2$
0.0619	0.0624	0.0621	0.0624
0.0124	0.1560	0.0127	0.1553
0.1548	0.0125	0.1544	0.0130

In allen Fällen war das Filtrat vom FeS frei von Eisen und ließ sich das Titan(4) in diesem Filtrate in der angegebenen Weise quantitativ bestimmen.

#### Titan und Aluminium.

Es wurde oben erwähnt, daß das organische Komplexion des Titans(4) in ammoniakalischer Lösung unter Abscheidung von Titansäure zerfällt, während die viel beständigere Aluminiumverbindung in Lösung bleibt. Die Erscheinung der Adsorption bringt es jedoch mit sich, daß das aus gemeinsamer Lösung gefällte Titanhydrat stets aluminiumhaltig ausfällt.<sup>2</sup> Es gelingt aber, diesen Fehler durch Ausführung der doppelten Fällung praktisch vollkommen zu vermeiden. Ein Aufschluß ist dabei nicht notwendig, da die gefällte Titansäure in starker Salzsäure (zufolge Hydratisierung) und in Sulfosalizylsäure löslich ist.

#### Analysenvorschrift.

Man versetzt die schwefel- oder salzsaure Lösung der Salze des Titans(4) und Aluminiums mit 50  $\text{cm}^3$  sulfurierter Salizylsäure (Konzentration siehe oben), macht mit Ammoniak stark alkalisch, erhitzt unter Umrühren zum Sieden und kocht 5 Minuten über kleiner Flamme. Der Niederschlag von Titanhydrat setzt sich rasch ab, die klare Lösung wird heiß filtriert und der Niederschlag zweimal mit heißem, ammoniakalischem Wasser dekantiert. Um ihn zu lösen, fügt man 50  $\text{cm}^3$  konzentrierter Salzsäure und das gleiche Volumen Sulfosalizylsäurelösung zu und läßt 10 Minuten

<sup>1</sup> Moser und Schattner, Ch. Ztg., 45 (1921), 758.

<sup>2</sup> Eine größere Anzahl solcher Versuche, die zur besseren Kennzeichnung dieses Fehlers mit wechselnden Mengen von Sulfosalizylsäure durchgeführt wurden, sind in der Dissertation von Irányi enthalten.



auf dem Wasserbade stehen. Hierauf verdünnt man unter Kühlen durch tropfenweisen Zusatz von verdünntem Ammoniak, worauf sich die Bildung des Komplexions durch das Entstehen einer klaren, gelben Lösung anzeigt. Hat man sich so vom völligen Aufschluß des Niederschlages überzeugt, so übersättigt man neuerlich mit Ammoniak, kocht 5 Minuten, filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages, wäscht mit heißem, ammoniakalischem Wasser; das noch feuchte Filter wird samt dem Titanhydrat verascht und das  $TiO_2$  nach halbstündigem Glühen über dem Gebläse zur Wägung gebracht.

Das Aluminium wird entweder bei vorhergegangener Bestimmung der Summe der Oxyde aus der Differenz bestimmt oder direkt derart, daß man die vereinigten Filtrate in einer Porzellanschale eindampft und den Trockenrückstand auf  $280^\circ$  erhitzt, wobei die Sulfosalizylsäure (zerfallen in Salizylsäure und Schwefelsäure) absublimiert. Der Rückstand wird in warmer, konzentrierter Salzsäure aufgenommen und nach erfolgter Lösung eine Tüpfelprobe mit schwach saurer Ferri-chloridlösung auf die Abwesenheit von Salizylsäure gemacht. Im Falle der Abwesenheit von Salizylsäure wird mit Wasser verdünnt und das Aluminiumion nach einer der bekannten Methoden gefällt.

### Titan, Eisen und Aluminium.

Die Kombination der Sulfosalizylsäuremethode zur Trennung des Titans (4) vom Eisen (3) und vom Aluminium bietet nunmehr keine besonderen Schwierigkeiten und dürfte für die Praxis der Mineralanalyse von Bedeutung sein; durch den Entfall von zeitraubenden Zwischenoperationen, wie oftmaliges Eindampfen, Zerstören der Weinsäure usw., kann die Trennung in ungefähr 4 Stunden durchgeführt werden.

### Analysenvorschrift.

1. Bestimmung der Summe der Oxyde des Titans (4), Eisens (3) und Aluminiums in der üblichen Weise.

2. Die schwefelsaure Lösung des Aufschlusses der Oxyde wird mit  $50\text{ cm}^3$  sulfurierter Salizylsäure ( $3\text{ g}$  in  $200\text{ cm}^3$  Wasser) versetzt, mit Ammoncarbonat oder mit Natriumbicarbonat bis zur klaren Rotfärbung neutralisiert und weiter so verfahren, wie oben bei Eisen ausführlich angegeben wurde, das Eisen also durch Schwefelwasserstoff als Ferrosulfid gefällt.

3. Das Filtrat vom Ferrosulfidniederschlag wird mit Ammoniak übersättigt, die Lösung 5 Minuten im schwachen Sieden erhalten, wobei Titanhydrat ausfällt, die vollständig klare Lösung wird heiß filtriert, der Niederschlag mit heißem ammoniakalischem Wasser dekantiert und weiter, wie bei der Trennung Titan-Aluminium angegeben, verfahren. Das Titandioxyd wird nach halbstündigem Glühen vor dem Gebläse zur Wägung gebracht.

4. Das Aluminium wird am einfachsten aus der Differenz bestimmt. Will man es direkt bestimmen, so geht man so vor, wie oben bei der Titan-Aluminium-trennung ausführliche Angaben gemacht wurden.

### Analysenbeispiele.

Angewendet wurden folgende Lösungen:  $TiCl_4$ ,  $1\text{ cm}^3 \dots 0.00530\text{ g } TiO_2$ ;  $FeCl_3$ ,  $1\text{ cm}^3 \dots 0.00271\text{ g } Fe_2O_3$ ;  $AlCl_3$ ,  $1\text{ cm}^3 \dots 0.00335\text{ g } Al_2O_3$ .

Angewendet			Gefunden	
$0.1054\text{ g } Fe_2O_3$	$0.1060\text{ g } TiO_2$	$0.0662\text{ g } Al_2O_3$	$0.1055\text{ g } Fe_2O_3$	$0.1069\text{ g } TiO_2$
0.0527	0.2120	0.0335	0.0534	0.2120
0.2108	0.0530	0.0335	0.2104	0.0528
0.0527	0.0536	0.1340	0.0532	0.0541
0.1054	0.0265	0.0670	0.1050	0.0269
0.0271	0.1060	0.0670	0.0272	0.1058
0.1054	0.1060	0.0168	0.1057	0.1065

Die Analysenbeispiele zeigen, daß die Trennung Titan-Eisen-Aluminium nach der Sulfosalizylsäuremethode bei in weiten Grenzen wechselndem Molverhältnisse der Bestandteile brauchbare Ergebnisse liefert.

Wir behalten uns die erweiterte Anwendung der Sulfosalizylsäure in der Schwefelammongruppe vor und haben auch die Absicht, das Verhalten der Phosphorsäure zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen.



# Über das $\beta$ -Amyrin aus Manila-Elemiharz

## 2. Mitteilung

Von

Alexander Rollett und Klothilde Bratke

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1922)

Durch Oxydation von  $\alpha$ -Amyrinacetat mit Chromsäure in Eisessiglösung erhielt Vesterberg<sup>1</sup> einen Körper, der sich durch Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms von dem Ausgangsmateriale unterschied. Da dieses Produkt weder die Reaktionen eines Alkohols, noch die eines Ketons sowie einer Säure gab, vermutet der genannte Autor,<sup>2</sup> daß sich der neu eingetretene Sauerstoff als Ringglied in einer dem Cineol und Pinol oder dem Furan ähnlichen Bindung befinden dürfte. Durch Verseifen dieses Körpers erhielt Vesterberg das Oxy- $\alpha$ -Amyrin, welches er durch Oxydation mit Chromsäure in das entsprechende Keton überführen konnte. Bei dem  $\beta$ -Amyrinazetat, bei welchem er diese Reaktion ebenfalls versuchte, konnte er wohl eine Einwirkung des Oxydationsmittels feststellen, den entstandenen Körper jedoch nicht vom unveränderten Ausgangsmateriale trennen. Zinke<sup>3</sup> und Mitarbeiter stellten auf dem gleichen Weg auch aus dem  $\alpha$ -Amyrinbenzoat den analogen Oxykörper dar.

Bei dem  $\beta$ -Amyrinbenzoat haben wir dieselbe Reaktion versucht, konnten sie aber, jedenfalls wegen der schweren Löslichkeit dieses Körpers in Eisessig, nicht verwirklichen und stets das Ausgangsmaterial zurückgewinnen.

Wie der eine von uns in der vorigen Mitteilung<sup>4</sup> zeigte, ist das aus dem  $\beta$ -Amyrin mit Chromsäure erhältliche  $\beta$ -Amyranon gegen oxydative Einflüsse sehr beständig. Wir haben deshalb versucht, vom  $\beta$ -Amyrin ausgehend, durch andersgeartete Oxydationsmittel den Abbau zu bewerkstelligen. Als solche kamen das Wasser-

<sup>1</sup> B. 24 (1891), 3836.

<sup>2</sup> B. 24 (1891), 3840.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie. 42 (1921), 439.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, 43 (1922), Heft 6 und 7.

stoffsuperoxyd und seine Derivate, insbesondere die Persäuren in Frage.

Durch Behandeln von  $\beta$ -Amyrin mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure in 90prozentiger Essigsäure gewannen wir einen, in schönen, sechseckigen Plättchen krystallisierenden Körper, der, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 291 bis 292° (unkorrigiert) aufwies. Bei Verwendung von Eisessig an Stelle der 90prozentigen Essigsäure trat meist weitgehende Zersetzung ein. Der Körper hält hartnäckig Wasser zurück; erst nach mehrtägigem abwechselnden Trocknen bei 130° und im Vakuumexikkator konnten wir dieses zum größten Teil entfernen und aus verschiedenen Darstellungen übereinstimmende Analysenergebnisse erzielen.

Die Substanz zeigt weder saure Eigenschaften, noch ließ sie sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylieren. Ebensowenig konnten wir ein Oxim dieses Körpers darstellen.

Aus diesen Tatsachen, sowie aus den Ergebnissen der Elementaranalyse, die auf ein Vorhandensein von drei Sauerstoffatomen im Molekül hindeuteten, mußten wir auf eine gleichzeitige Acetylierung des Produktes schließen, welche Vermutung durch die Verseifung auch bestätigt wurde. Der Körper ist demnach als das dem Oxy- $\alpha$ -Amyrinacetat Vesterbergs analoge Oxy- $\beta$ -Amyrinacetat anzusehen.

Durch Verseifung dieses Körpers mit alkoholischer Lauge und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man das Oxy- $\beta$ -Amyrin. Dieses ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch vorsichtiges Eindunsten seiner Lösungen in Alkohol oder Aceton konnten wir es in Krystallen erhalten, welche bei 200 bis 201° (unkorrigiert) schmolzen. Wegen der unvermeidlichen Verluste und der geringen Menge des uns zur Verfügung stehenden Materials mußten wir vorläufig auf die Reindarstellung dieses Körpers verzichten und konnten demnach die Analysenergebnisse nicht auf die wünschenswerte Übereinstimmung bringen.

Durch Kochen dieses Körpers mit Essigsäureanhydrid erhielten wir das Oxy- $\beta$ -Amyrinacetat zurück, welches durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem reinen Oxy- $\beta$ -Amyrinacetat identifiziert werden konnte.

Bei der Oxydation des Oxy- $\beta$ -Amyrins mit Chromsäure in Eisessiglösung und durch Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhielten wir das entsprechende Keton (Oxy- $\beta$ -Amyranon), welches aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisiert und einen konstanten Schmelzpunkt von 216 bis 217° (unkorrigiert) zeigt. Das Oxim dieses Körpers stellten wir nach der gewöhnlichen Methode mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat dar. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen rhombischen Kryställchen, die trotz mehrmaligem Umkrystallisieren stets zwischen 248 bis



251° (unkorrigiert) unter starker Gasentwicklung und Braunfärbung schmolzen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Experimenteller Teil.

#### Oxy- $\beta$ -Amyrinacetat.

1 g  $\beta$ -Amyrin in 150 cm<sup>3</sup> 90prozentiger Essigsäure gelöst, wurden mit 4 g Kaliumpersulfat und 1 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, nach Erkalten das ausgeschiedene Oxy- $\beta$ -Amyrinacetat abgesaugt und zur Entfernung des Kaliumsulfates mit Wasser gewaschen.

Der Körper ist in Alkohol, Eisessig und Ligroin in der Kälte wenig, in den anderen Lösungsmittel meist leicht löslich.

Aus Alkohol scheidet er sich in schönen, sechseckigen Plättchen ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel konnte ein Schmelzpunkt von 291 bis 292° (unkorrigiert) erreicht werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und schöner rotvioletter Fluoreszenz.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 130° und im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet.

1. 4·524 mg Substanz gaben 13·190 mg CO<sub>2</sub> und 4·230 mg H<sub>2</sub>O.

2. 4·398 mg Substanz gaben 12·805 mg CO<sub>2</sub> und 4·225 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O·OOCCH<sub>3</sub>: 79·61% C, 10·45% H;

gef.: 1. 79·54% C, 10·46% H;

2. 79·43% C, 10·75% H.

#### Oxy- $\beta$ -Amyrin.

0·6 g Oxy- $\beta$ -Amyrinacetat wurden mit 25 cm<sup>3</sup> 10prozentiger methylalkoholischer Natronlauge und 250 cm<sup>3</sup> Methylalkohol 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen um hartnäckig zurückgehaltenes Natriumcarbonat zu entfernen.

Der Körper ist in allen Lösungsmittel schon in der Kälte leicht löslich, weshalb vorläufig auf seine völlige Reindarstellung verzichtet werden mußte. Durch langsames Abdunsten seiner Lösungen in Aceton oder Alkohol kann er in derben prismatischen Krystallen erhalten werden, die bei 200 bis 201° (unkorrigiert) schmolzen.

Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb mit rotvioletter Fluoreszenz.

Die Analyse des rohen krystallisierten Körpers gab:

Aus 4·420 mg Substanz 13·160 mg CO<sub>2</sub> und 4·480 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O·OH: 81·75% C, 10·98% H;

gef.: 81·23% C, 11·32% H.

## Acetylierung.

Eine geringe Menge dieses Verseifungsproduktes wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhitzt. Bei Erkalten schied sich das Oxy- $\beta$ -Amyrinacetat in Form der charakteristischen sechseckigen Plättchen aus. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Körpers war  $285^{\circ}$  (unkorrigiert), der Mischschmelzpunkt mit Oxy- $\beta$ -Amyrinacetat (Fp.  $288^{\circ}$  unkorrigiert) lag bei  $285^{\circ}$  (unkorrigiert).

4.427 mg Substanz gaben 12.885 mg  $\text{CO}_2$  und 4.325 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}.\text{OOC}.\text{CH}_3$ : 79.61% C, 10.45% H;

gef.: 79.40% C, 10.92% H.

Oxy- $\beta$ -Amyranon.

0.5 g des rohen, nach der oben angeführten Methode erhaltenen Oxy- $\beta$ -Amyrins wurden in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 0.25 g Chromsäure versetzt und 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser gefällt und gewaschen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnten wir das Oxy- $\beta$ -Amyranon in Form schöner Nadeln erhalten, die bei 216 bis 217° (unkorrigiert) schmolzen.

Der Körper ist in Alkohol (warm), Äther, Chloroform und Essigester leichter löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich gelb.

Zur Analyse wurde bei  $130^{\circ}$  getrocknet.

4.165 mg Substanz gaben 12.511 mg  $\text{CO}_2$  und 4.00 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$ : 82.13% C, 10.57% H;

gef.: 81.93% C, 10.75% H.

Oxy- $\beta$ -Amyranonoxim.

Zur Darstellung des Oxims wurden 0.06 g Oxy- $\beta$ -Amyranon mit 0.05 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.12 g krystallisiertem Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung 2 Stunden am Wasserbade zum Sieden erhitzt und hierauf mit Wasser bis zur beginnenden Abscheidung versetzt. Bei Erkalten krystallisiert das Oxim in kleinen Rhomboedern aus. Es schmolz auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stets zwischen 248 bis 251° (unkorrigiert) unter Gasentwicklung und Verfärbung.

Der Körper ist in Äther, warmen Alkohol und Eisessig gut löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe auf.

4.565 mg Substanz gaben 13.340 mg  $\text{CO}_2$  und 4.415 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}.\text{NOH}$ : 79.41% C, 10.45% H.

gef.: 79.72% C, 10.82% H.





## Autorenregister.

### A.

- Andreasch R.:** Über Carbamid- und Guanidinderivate der Sulfonfettsäuren. 485—491.  
**Auer A.:** Siehe Kremann R., Auer A., Oswald V. und Zoff A.  
**Auer-Welsbach C.:** Spektroskopische Methoden der analytischen Chemie. 387—403.

### B.

- Bratke K.:** Siehe Rollett A. und Bratke K.

### C.

- Cordier V.:** Überchlorsäure als mikrochemisches Reagens. 525—536.

### D.

- Dengg Rupert:** Siehe Zinke Alois und Dengg Rupert.  
**Dobotzky A.:** Siehe Kremann R., Sutter S., Sitte F., Strzelba H. und Dobotzky A.  
**Duschek A.:** Siehe R. Müller und Duschek A.  
**Dworzak R.:** Siehe Franke A. und Dworzak R.

### F.

- Faltis F. und Heczko T.:** Verhalten des Morphins beim reduzierenden Abbau nach Emde. 255—267.  
 — und **Heczko T.:** Kleine Beiträge zur Konstitution des Isochondodendrins und des Thebains. 377—385.  
**Franke A. und Dworzak R.:** Über den Mechanismus der Reaktion bei Umsetzungen der Halogenalkyle. 661—671.  
 — und **Groeger G.:** Über die Einwirkung von Propanal-2-methyl-2-brom auf Natriummalonester. 55—60.  
 — und **Hinterberger H.:** Studien über den Trimethylacetaldehyd. I. Mitteilung. 656—660.  
 — und **Lieben F.:** Über die Oxydation von 1, 4 und 1, 5-Oxyden. 225—236.  
 — und **Liebermann O.:** Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere diprimäre Glykole. 589—599.  
**Fuchs August:** Das Schmelzpunktröhrchen als Reagensglas. 129—137.

### G.

- Gendelman L.:** Über Aldehydderivate der Rhodanine und ihre Spaltungsprodukte. II. Mitteilung. 537—543.  
**Glaubach S.:** Darstellung und Oxydation von 1, 4 und 1, 5-Oxyden. 228 u. f.  
**Groeger G.:** Siehe Franke A. und Groeger G.

### H.

- Hasenöhr R. und Zellner J.:** Zur Chemie der höheren Pilze. XV. Mitteilung. Chemische Beziehungen zwischen höheren Pilzen und ihrem Substrat. II. 21—41.  
**Hausenbichl M.:** Zur Kenntnis der Dinaphthanthracenreihe. 617 u. f.  
**Hermann L.:** Siehe Skrabal A. und Hermann L.  
**Heczko T.:** Siehe Faltis F. und Heczko T.



**Hemmelmayer F. d. Ä.:** Zur Kenntnis der aus dem 1, 5-Dioxynaphthalin beim Erhitzen mit Kaliumkarbonat unter Druck entstehenden Dicarbonsäure. 61—65.

— d. J.: Siehe Kremann R., Hemmelmayer F. und Riemer H.

**Hinterberger H.:** Siehe Franke A. und Hinterberger H.

**Hölzl F.:** Siehe Müller R., Hölzl F., Pontoni A. und Wintersteiner O.

## I.

**Irányi E.:** Siehe Moser L. und Irányi E.

## K.

**Kailan A.:** Mitteilung aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 144. Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung 14. Die Einwirkung auf Oxalsäure, Kaliumtetraoxalat und Kaliumchlorat. 1—12.

**Kohn M.:** Reduzierende Wirkungen der arsenigen Säure. 367—271.

— Über die Löslichkeit des Berlinerblaus. 373—376.

— und **Safrin L.:** Äthylen und Trimethylenäther der Dioxybenzole. II. Mitteilung. 557—566.

— und **Wilhelm F.:** Äthylen- und Trimethylenäther der Dioxybenzole. I. Mitteilung. 545—555.

**Kolbe A.:** Siehe Späth E. und Kolbe A.

**Kopetschni E. und Wiesler H.:** Über eine neue Bildungsweise von Thiazolderivaten der Anthrachinonreihe. 81—87.

— Über eine katalytische Doppelwirkung des Kupfers. 89—92.

**Kremann R., Auer A., Oswald V. und Zoff A.:** Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden. IV. Mitteilung. Die Untersuchung der Reaktion zwischen Acetamid und Benzoesäureanhydrid mittels phasentheoretischer Methoden. 345—358.

— **Hemmelmayer F. und Riemer H.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXVI. Mitteilung. Die Lösungsgleichgewichte der Dioxynaphthaline mit Aminen. 163—208.

— und **Mauermann O.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXVIII. Mitteilung. Die binären Systeme der drei isomeren Phenylendiamine mit Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol. 315—320.

— **Mauermann O., Müller R. II und Rösler W.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXIX. Mitteilung. Einige binäre Systeme von Triphenylmethan, Triphenylcarbinol, beziehungsweise Trimethylcarbinol mit anderen Komponenten. 321—333.

— **Mauermann O. und Oswald V.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XL. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte von Säureamiden mit Säureanhydriden, sowie mit Säuren. 335—343.

— und **Rösler W.:** Zur Dynamik der Nitrilbildung zwischen Säureamiden und Säureanhydriden. V. Mitteilung. Die kinetische Verfolgung der Reaktion.  $1 \text{ Benzoessäureanhydrid} + 2 \text{ Essigsäure} \rightleftharpoons 2 \text{ Benzoessäure} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}$ . 359—365.

— **Rösler W. und Penkner W.:** Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden. III. Mitteilung. Die Reaktion zwischen Benzamid und Essigsäureanhydrid. 145—161.

— **Sutter S., S.tte F., Strzelba H. und Dobotzky A.:** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXVII. Mitteilung. Die Systeme von *p*-Chinon mit Phenolen, Aminen und Kohlenwasserstoffen. 269—313.

— **Zoff A. und Oswald V.:** Zur Dynamik der Nitrilbildung aus Säureanhydriden und Säureamiden. II. Mitteilung. Die kinetische Verfolgung der Reaktionen zwischen Acetamid und Essigsäureanhydrid mittels phasentheoretischer Methoden. 139—144.

**Kubina H.:** Zur Kenntnis der Halogenatreduktion. Die Jodat- und Chloratreduktion durch arsenige Säure. 439—468.

## L.

- Lanyar F. und Zechner L.:** Ein einfaches Verfahren zur fraktionierten Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen. 405—412.  
**Leo R.:** Über die quantitative Bestimmung und Trennung des Bariums vom Strontium. 567—588.  
**Leopold L.:** Siehe Sachs G. und Leopold L.  
**Lieben F.:** Siehe Franke A. und Lieben F.  
**Liebermann O.:** Siehe Franke A. und Liebermann O.

## M.

- Mauermann O.:** Siehe Kremann R. und Mauermann O.  
 — Siehe Kremann R., Mauermann O. und Oswald V.  
 — Siehe Kremann R., Mauermann O., Müller R. II und Rösler W.  
**Mehr L.:** Siehe Skrabal A. und Mehr L.  
**Moser L. und Irányi E.:** Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. X. Mitteilung. Über die Anwendung der Hydrolyse zur Trennung von Titan, Eisen und Aluminium. 673—677.  
 — Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. II. Mitteilung. Die Trennung des Titans vom Eisen und Aluminium mit Sulfosalizylsäure. 679—684.  
**Müller R.:** Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. I. Mitteilung. Die Methode der Stromdichte-Spannungsmessung bei der Elektrolyse von Metallsalzen in Pyridin. 67—74.  
 — und **Duschek A.:** Zur Elektrochemie nicht wässriger Lösungen. II. Mitteilung. Zersetzungsspannung und Elektrodenpotentiale bei der Elektrolyse von Silbernitrat in Pyridin gelöst, sowie das Potential des Silbers in diesen Lösungen. 75—80.  
 — **Hölzl F., Pontoni A. und Wintersteiner O.:** Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen. III. Mitteilung. Versuche zur elektrolytischen Abscheidung der Alkalimetalle aus Lösungen in wasserfreiem Pyridin. 419—437.  
**Müller R. II.:** Siehe Kremann R., Mauermann O., Müller R. II und Rösler W.

## O.

- Oswald V.:** Siehe Kremann R., Auer A., Oswald V. und Zoff A.  
 — Siehe Kremann R., Mauermann O. und Oswald V.  
 — Siehe Kremann R., Zoff A. und Oswald V.

## P.

- Penkner W.:** Siehe Kremann R., Rösler W. und Penkner W.  
**Pessel L.:** Über die Hydratation von Meta- und Pyrophosphorsäure. 601—614.  
**Philippi E. und Seka R.:** Zur Kenntnis der Dinaphthanthracenreihe. V. Mitteilung. 615—619.  
 — Zur Kenntnis der Dinaphthanthracenreihe. VI. Mitteilung. 621—631.  
**Pollak J. und Rudich Z.:** Beitrag zur Einwirkung von Thionylchlorid auf substituierte Benzolsulfochloride. 209—224.  
 — und **Spitzer Anna:** Über die Bestimmung der Methylgruppen in methylierten Merkaptobenzolen. 113—120.  
**Pontoni A.:** Siehe Müller R., Hölzl F., Pontoni A. und Wintersteiner O.

## R.

- Riemer H.:** Siehe Kremann R., Hemmelmayer F. und Riemer H.  
**Ringer O. und Skrabal A.:** Über die Hydrolyse des Lactids der Milchsäure. 507—523.  
**Röder H.:** Siehe Späth E. und Röder H.  
**Rösler W.:** Siehe Kremann R. und Rösler W.  
 — Siehe Kremann R., Mauermann O., Müller R. II und Rösler W.  
 — Siehe Kremann R., Rösler W. und Penkner W.



Rollett A.: Über das  $\beta$ -Amyrin aus Manila-Elemiharz. 413—417.

— und Bratke K.: Über das  $\beta$ -Amyrin aus Manila-Elemiharz. II. Mitteilung. 685—688.

Rosenthal R.: Zur Chemie der höheren Pilze. XVI. Mitteilung. Über Pilzlipide. 237—253.

Rudich Z.: Siehe Pollak J. und Rudich Z.

## S.

Sachs G. und Leopold L.: Die Chlorierung des *p*-Joddimethylanilins. 49—53.

Safrin L.: Siehe Kohn M. und Safrin L.

Seka R.: Siehe Philippi E. und Seka R.

Sitte F.: Siehe Kremann R., Sutter S., Sitte F., Strzelba H. und Dobotzky A.

Skrabal A.: Siehe O. Ringer und Skrabal A.

— Zur Hydralisierungsgeschwindigkeit des Essigsäureanhydrids. 493—506.

— und Hermann L.: Über die alkalische Verseifung der Methylester der stereoisomeren Weinsäuren. 633—643.

— und Mehr L.: Zur alkalischen Verseifung der Diacetylweinsäure und ihres Methylesters. 645—653.

Späth E.: Über die Anhaloniumalkaloide. V. Die Synthese des Anhalonidins und des Pellotins. 477—484.

— und Kolbe A.: Über das Echinopsin. 469—475.

— und Röder H.: Über die Anhaloniumalkaloide. IV. Die Synthese des Anhalamins 93—111.

Spitzer Anna: Siehe Pollak J. und Spitzer Anna.

Springer F.: Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. III. Über *Campanula rotundifolia* L. 13—20.

Stosius K.: Über die Kondensation von 2-Oxynaphthoesäuremethylester-3 mit *n*-Opiansäuremethylester. 43—47.

Strzelba H.: Siehe Kremann R., Sutter S., Sitte F., Strzelba H. und Dobotzky A.

Sutter S.: Siehe Kremann R., Sutter S., Sitte F., Strzelba H. und Dobotzky A.

## W.

Wiesler H.: Siehe Kopetschni E. und Wiesler H.

Wilhelm F.: Siehe Kohn M. und Wilhelm F.

Wintersteiner O.: Siehe Müller R., Hölzl F., Pontoni A. und Wintersteiner O.

## Z.

Zechner L.: Siehe Lanyar F. und Zechner L.

Zellner J.: Siehe Hasenöhrle R. und Zellner J.

Zellner Julius: Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. IV. Über *Juncus effusus* L. 121—123.

Zinke Alois und Dengg Rupert: Eine Synthese des Perylens über das 1, 12-Dioxyperylene. 125—128.

Zoff A.: Siehe Kremann A., Zoff A. und Oswald V.

— Siehe Kremann R., Auer A., Oswald V. und Zoff A.

## Sachregister.

### A.

- Acenaphthen:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky 309.
- Acetamid:** Die kinetische Verfolgung der Reaktionen zwischen Acetamid u. Essigsäureanhydrid mittels phasentheoretischer Methoden. R. Kremann, A. Zoff u. V. Oswald. 139—'44.
- Binäre Systeme desselben mit Benzoesäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Essigsäure u. Benzoesäure. R. Kremann, O. Mauermann u. V. Oswald. 335 u. f.
  - Untersuchung der Reaktion zwischen Acetamid u. Benzoesäureanhydrid vermittels phasentheoretischer Methoden. R. Kremann, A. Auer, V. Oswald u. A. Zoff. 345 u. f.
- Acetonitril:** Kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen Acetonitril u. Benzoesäure. R. Kremann, A. Auer, V. Oswald u. A. Zoff. 356 u. f.
- $\beta$ -Acetylaminoanthrachinon-1-thiazol:** Darst. aus 2-Amino anthrachinon-1-thiazol. E. Kopetschni u. H. Wiesler. 85.
- Acetylcerebrin:** Darst. u. Verseifung desselben. R. Rosenthal. 248 u. f.
- Acetylgosterin** (aus dem Mutterkorn): Darst. desselben u. Nachweis der Identität mit dem aus dem Fliegenpilz dargestellten. R. Rosenthal. 242 u. f.
- Acetylphytosterin** (aus dem Fliegenpilz): Darst. u. Verseifung desselben. R. Rosenthal. 241 u.
- Äthylcarbamidsulfonessigsäure:** Gewinnung aus Chloracetyläthylharnstoff. Darst. des Baryumsalzes. R. Andreasch. 487 u. f.
- Äthylmerkaptan:** Quantitative Bestimmung der Äthylmerkaptogruppe. J. Pollak u. A. Spitzer. 118.
- Aluminium:** Über die Anwendung der Hydrolyse zur Trennung von Titan, Eisen u. Aluminium. L. Moser u. E. Irányi. 673 u. f.
- Die Trennung des Titans vom Eisen und Aluminium mit Sulfosalizylsäure. L. Moser u. E. Irányi. 679 u. f.
- Amanita muscaria L.:** Untersuchung des Saftes derselben. R. Hasenöhl und J. Zellner. 32.
- 2-Aminoanthrachinon-1-thiazol:** Darst. aus 1 Merkapto-2-aminoanthrachinon. E. Kopetschni u. H. Wiesler. 84 u. f.
- 2-Amino-3-chloranthrachinon-1-thiazol:** Darst. aus 3,3' Dichlor-2,2' diamino-dianthrachinon-11'-disulfid. E. Kopetschni u. H. Wiesler. 86.
- 5-Amino veratrum aldehyd:** Darst. desselben aus 5-Nitroveratrumaldehyd u. Überführung in Gallusaldehyd 3-methyläther. E. Späth u. H. Röder. 103.
- $\beta$ -Amyranon:** Darst. desselben aus  $\beta$ -Amyrin u. Überführung in Amyranonoxim. A. Rollett. 416.
- $\beta$ -Amyranonoxim:** Darst. desselben. A. Rollett. 416.
- $\beta$ -Amyrenolbenzoat:** Darst. desselben aus  $\beta$ -Amyranon. A. Rollett. 417.
- $\beta$ -Amyrin:** Bromierung desselben unter Bildung des Monobrom- $\beta$ -amyrinacetat. A. Rollett. 415 u. f.
- Anhalonidin:** Synthische Darst. desselben. E. Späth. 481 u. f.
- Anhalonidinpikrat:** Darst. u. Eigensch. desselben. E. Späth. 483.
- p-Anisolsulfochlorid:** Umwandlung desselben in Chlormethyl pentachlorphenol mittels Thionylchlorid. J. Pollak u. Z. Rudich. 223 u. f.
- Anthracen:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 312 u. f.



- Anthracen-2, 3 dicarbonsäurediphenylphthalid:** Darst. aus Anthracen-2, 3-dicarbonsäureanhydrid u. Phenylmagnesiumbromid u. Umwandlung in Anthrachinon-2, 3-dicarbonsäurediphenylphthalid. E. Philippi u. R. Seka. 629.
- Anthrachinon-2, 3-dicarbonsäurediphenylphthalid:** Darst. desselben aus Anthracen-2, 3-dicarbonsäurediphenylphthalid. E. Philippi u. R. Seka. 629.
- Anthrachinon-1-thiazol:** Darst. aus Dianthrachinon-1,1'-disulfid mittels Ammoniak. E. Kopetschni u. H. Wiesler. 86—87.
- Armillaria mellea Vahl.:** Untersuchung des Saftes derselben. R. Hasenöhrle und J. Zellner. 32.
- Arsenige Säure:** Über die reduzierenden Wirkungen derselben. M. Kohn. 367—371.
- Kinetische Verfolgung der Reduktion von Jod- u. Chlorsäure durch arsenige Säure. H. Kubina. 442 u. f.
- Auricularia mesenterica Fr.:** Zusammensetzung der Asche desselben. R. Hasenöhrle u. J. Zellner. 25.
- Ausfällen von Krystallen durch Veränderung des Lösungsmittels im Schmelzpunktsröhrchen.** A. Fuchs. 131 u. f.

## B.

- Barium:** Quantitative Bestimmung u. Trennung des Bariums vom Strontium mittels der Bariumsilikofluoridmethode u. Thiosulfatmethode. R. Leo. 567—588.
- $\beta$ -Benzal- $\nu$ -camphylrhodanin:** Darst. und Eigensch. desselben. L. Gendelman. 541.
- Benzamid:** Binäre Systeme desselben mit den sieben isomeren Dioxynaphthalinen. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 205 u. f.
- Binäre Systeme desselben mit Benzoesäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Benzoesäure u. Essigsäure. R. Kremann, O. Mauermann u. V. Oswald. 335 u. f.
- Die kinetische Verfolgung der Nitrilbildung aus Benzamid und Essigsäureanhydrid. R. Kremann, W. Rosler u. W. Penkner. 145—161.
- Benzoesäure:** Die kinetische Verfolgung der Reaktion 1 Benzoesäureanhydrid + 2 Essigsäure  $\rightleftharpoons$  2 Benzoesäure + Essigsäureanhydrid. R. Kremann u. W. Rösler. 359 u. f.
- Binäre Systeme derselben mit Acetamid u. Benzamid. R. Kremann, O. Mauermann u. V. Oswald. 335 u. f.
- Benzoesäureanhydrid:** Binäre Systeme desselben mit Acetamid u. Benzamid. R. Kremann, O. Mauermann u. V. Oswald. 335 u. f.
- Die kinetische Verfolgung der Reaktion 1 Benzoesäureanhydrid + 2 Essigsäure  $\rightleftharpoons$  2 Benzoesäure + 1 Essigsäureanhydrid. R. Kremann u. W. Rösler. 359 u. f.
- Untersuchung der Reaktion zwischen Acetamid u. Benzoesäureanhydrid vermittels phasentheoretischer Methoden. R. Kremann, A. Auer, V. Oswald u. A. Zoff. 345 u. f.
- 2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure:** Darst. u. Eigensch. derselben. E. Philippi u. R. Seka. 628.
- Benzylsulfydrylmethylzimtsäure:** Darst. derselben aus Sulfhydryl-*p*-methylzimtsäure. L. Gendelman. 540.
- Berlinerblau:** Über die Löslichkeit desselben. 373—376.
- Bezugselektroden mit Pyridin als Lösungsmittel.** R. Müller. 71 u. f.
- Bisäthylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechinäthylenäthers:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 563.
- Bisäthylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechintrimethylenäthers:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 563 u. f.
- Bisbrenzkatechintrimethylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn und F. Wilhelm. 554.
- Bishydrochinonäthylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn und F. Wilhelm. 551.
- Bishydrochinontrimethylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn und F. Wilhelm. 552.

- Bismethylresorcinäthylenäther**: Darst. desselben aus Bisresorcinäthylenäther u. aus Resorcinmonomethyläther. M. Kohn u. F. Wilhelm. 549.
- Bisresorcinäthylenäther**: Darst. desselben aus Resorcin u. Äthylenbromid. M. Kohn u. F. Wilhelm. 548 u. f.
- Bisresorcintrimethylenäther**: Darst. desselben aus Resorcin u. Trimethylenbromid. M. Kohn u. F. Wilhelm. 550.
- Bistrimethylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechinäthylenäthers**: Darst. und Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 566.
- Bistrimethylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechintrimethylenäthers**: Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 566.
- Brenzkatechin**: Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 287.
- Benzkatechinäthylenäther**: Darst. u. Eigenschaften desselben. M. Kohn und F. Wilhelm. 553.
- Brenzkatechinäthylenphenyläthertrimethylenphenyläther**: Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 566.
- Brenzkatechinbisäthylenbisphenyläther**: Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 563.
- Brenzkatechinbistrimethylenbisphenyläther**: Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 565.
- d*, **2-Brombutan**: Darst. aus 2 Butanol u. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf dasselbe. A. Franke u. R. Dworzak. 666 u. f.
- Bromisobutyraldehyd**: Siehe Propanal-2-methyl-2-brom.
- d*-**2-Butanthiol**: Darst. desselben aus *d*-2-Jodbutan und Umwandlung in das Chlorquecksilbermerkaptid. A. Franke u. R. Dworzak. 666 u. f.

## C.

- Carbäthoxysinapinsäure**: Umwandlung derselben in  $\beta$  [3, 5 Dimethyläther, 4-carbäthoxy, 3, 4, 5 trioxyphenyl]-propionsäure. E. Späth u. H. Röder. 97 u. f.
- Carbäthoxysyringaaldehyd**: Umwandlung desselben in 3, 5 Dimethyläther-4-carbäthoxy-3, 4, 5-trioxy-*w*-nitrostyrol. E. Späth u. H. Röder. 99.
- Campanula rotundifolia L.**: Chemische Zusammensetzung derselben, Isolierung eines Körpers der Formel  $C_{22}H_{40}O_2$ . F. Springer. 13—20.
- v*-**Camphylrhodanin**: Darst. desselben. L. Gendelman. 541.
- Camphylrhodanin-2-indolindigo**: Darst. u. Eigensch. desselben. L. Gendelman. 542.
- Carbamidsulfonessigsäure**: Darst. derselben aus Chloracetylharnstoff u. Darst. der *K*, *Ba*, *Cu* u.  $NH_4$ -Salze. R. Andreasch 485 u. f.
- Carbamidsulfonisovaleriansäure**: Gewinnung derselben aus Bromural u. Darst. des Ammoriums Salzes. R. Andreasch. 490 u. f.
- Carbazol**: Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 311.
- Cerebrin (aus Amanita)**: Darst. desselben u. Umwandlung in Derivate u. Abbau. R. Rosenthal 244 u. f.
- Chinon**: Binäre Systeme desselben mit Nitrobenzol, Hydrochinon, Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol,  $\beta$ - u.  $\alpha$ -Naphthol, *o*- u. *m*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol, Pikrinsäure, *p*-Nitrophenol, Triphenylcarbinol, *p*-Tuluidin,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin, Triphenylmethan, Naphthalin, Acenaphthen, Phenanthren, Fluoren, Diphenylamin, Carbazol u. Anthracen. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 269—313.
- Chloralacetyläthylharnstoff**: Darst. desselben aus Äthylharnstoff u. Chloracetylchlorid u. Umwandlung in Äthylcarbamidsulfonessigsäure. R. Andreasch. 487 u. f.
- Chloracetyldicyandiamidin**: Darst. desselben aus Dicyandiamidsulfat. R. Andreasch. 490.
- Chloracetyldiphenylharnstoff**: Darst. desselben aus Chloracetylchlorid u. Diphenylharnstoff. R. Andreasch. 489 u. f.



**1-Chlor-2-Aminoanthrachinon:** Überführung desselben in  $\beta$ -Aminoanthrachinon mittels Dimethylanilin in Gegenwart von Kupfer. E. Kopetschni und H. Wiesler. 91—92.

***p*-Chlorbenzalchlorid:** Darst. desselben aus *p*-Toluolsulfochlorid u. Thionylchlorid und Umwandlung in *p*-Chlorbenzoesäure. J. Pollak u. Z. Rudich. 215 u. f.

**$\beta$ -*p*-Chlorbenzal-*v*-phenylrhodanin:** Darst. desselben u. Umwandlung in Sulfhydryl *p*-Chlorzimtsäure. L. Gendelman. 538 u. f.

**$\beta$ -*p*-Chlorbenzalthiohydanthoin:** Darst. u. Eigensch. desselben. L. Gendelman. 539.

***o*-Chlorbenzoylchlorid:** Darst. desselben aus *o*-Toluolsulfochlorid mittels Thionylchlorid. J. Pollak u. Z. Rudich. 217.

***p*-Chlorbenzoylchlorid:** Darst. desselben aus *p*-Toluolsulfochlorid mittels Thionylchlorid. J. Pollak u. Z. Rudich. 216.

**4-Chlorchinolin:** Gewinnung desselben aus Echinopsin. E. Späth u. A. Kolbe. 473 u. f.

***o*-Chlor-dimethylanilin:** Bildung aus *o*-Chlor-*p*-jodidchloriddimethylanilin. G. Sachs u. L. Leopold. 53.

***o*-Chlor-*p*-joddimethylanilin u. Chlorhydrat:** Darst. aus *o*-Chlor-*p*-jodidchloriddimethylanilin. G. Sachs u. L. Leopold. 52—53.

***o*-Chlor-*p*-jodidchlorid-dimethylanilin:** Darst. aus *p*-Joddimethylanilin u. Überführung in *o*-Chlor-*p*-joddimethylanilin. G. Sachs u. L. Leopold. 51—52.

**Chlormethylpentachlorphenol:** Darst. desselben aus *p*-Anisolsulfochlorid mittels Thionylchlorid u. Umwandlung in Pentachlorphenol. J. Pollak u. Z. Rudich. 223.

**Chlorsäure:** Kinetische Verfolgung der Reduktion derselben durch arsenige Säure. H. Kubina. 456 u. f.

**$\beta$ -Cuminalrhodanin:** Darst. u. Eigensch. desselben u. Umwandlung in Sulfhydrylisopropylzimtsäure. L. Gendelman. 537.

#### D.

**Daetalea quercina:** Wassergehalt derselben und des Substrates, chem. Zusammensetzung derselben. R. Hasenöhl u. J. Zellner. 23 u. 31.

Darstellung organ. Verbindungen im Schmelzpunktsröhrchen. A. Fuchs. 136 u. f.

**Destillation, fraktionierte:** Ein einfaches Verfahren zur fraktionierten Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen. F. Lanyar u. L. Zechner. 405—412.

**Diacetylweinsäure:** Alkalische Verseifung derselben. A. Skrabal u. L. Mehr. 647 u. f.

**Diacetylweinsäuredimethylester:** Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal u. L. Mehr. 651 u. f.

**Dianthrachinon-1, 1'-disulfid:** Überführung in Anthrachinon-1-thiazol mittels Ammoniak. E. Kopetschni u. H. Wiesler. 86—87.

**Dibenzoylbisbrenzkatechintrimethylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. F. Wilhelm. 555.

**Dibenzoylbishydrochinontrimethylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. F. Wilhelm. 552.

**Dibenzoylbishydrochinonäthylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. F. Wilhelm. 551.

**Dibenzoylbisresorcinäthylenäther:** Darst. desselben aus Bisresorcinäthylenäther. M. Kohn u. F. Wilhelm. 549 u. f.

**Dibenzoylbisresorcintrimethylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. F. Wilhelm. 551.

**Dibrom- $\beta$ -amyrin:** Darst. desselben aus  $\beta$ -Amyrin. H. Rollett. 415 u. f.

**Dibrom- $\beta$ -amyrinbenzoat:** Verseifung desselben. A. Rollett. 415.

**1, 3-Dibrom-2, 2-dimethylpropan:** Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf dasselbe unter Bildung des 2, 2 Dimethyl 1, 3 dithiol. A. Franke u. R. Dworzak. 669 u. f.

**Dibromdinaphthanthrachendichnon:** Darst. desselben aus Dinaphthanthrachendichnon. E. Philippi u. R. Seka. 629 u. f.

- Dicarbäthoxyhydrochlorisochondodendrin:** Darst. desselben aus Isochondodendrin mittels Chlorkohlensäureester. F. Faltis u. T. Heczko. 380 u. f.
- Dicarbäthoxyisochondodendrin:** Darst. desselben aus Isochondodendrin mittels Chlorkohlensäureester. F. Faltis u. T. Heczko. 380 u. f.
- Diacetyl-1, 5-dioxynaphthalin:** Erhalten aus 1,5 Dioxynaphthalindicarbonsäure mittels Essigsäureanhydrid. F. Hemmelmayr. 65.
- 1, 12-Dibenzoyl dioxyperylene:** Darst. desselben aus 1, 12 Dioxyperylene. A. Zinke u. R. Dengg. 128
- 3, 3'-Dichlor-2, 2'-diamino-dianthrachinon-1, 1'-disulfid:** Darst. aus 1, 3 Dichlor-2-Amino anthrachinon und Überführung in 2-Amino-3-chloranthrachinon-1-thiazol. E. Kopetschni u. H. Wiesler. 86.
- Dichlor-1, 3-di-(methyl-merkapt)-4, 6-benzol:** Quantitative Bestimmung der Methylmerkaptogruppen. J. Pollak u. A. Spitzer. 119.
- Dichlorisophthalsäure:** Darst. derselben. J. Pollak u. Z. Rudich. 220 u. f.
- Dichlorisophthalsäure-anilid:** Darst. desselben. J. Pollak u. Z. Rudich. 221.
- Dichlorisophthalsäure-chlorid:** Darst. aus *m*-Xyloldisulfosäurechloridmittel Thionylchlorid, Umwandlung in Dichlorisophthalsäuredimethylester und ihr Anilid. J. Pollak u. Z. Rudich. 220 u. f.
- Dichlorisophthalsäuredimethylester:** Darst. desselben. J. Pollak u. Z. Rudich. 221.
- Dicyandiamidinsulfonessigsäure:** Gewinnung derselben. Darst. des Ammoniumsalzes. R. Andreasch. 490.
- Di-(hydrochinoyldimethyläther)-benzoldicarbonsäure:** Darst. derselben aus Pyromellithsäureanhydrid u. Hydrochinondimethyläther. E. Philippi u. R. Seka. 628 u. f.
- $\alpha$ -[3, 4-Dimethoxy-5-acetoxyphenyl]  $\beta$ -acetylaminoäthan:** Darst. desselben aus  $\alpha$ -[3, 4 Dimethoxy, 5-oxyphenyl]  $\beta$ -aminoäthan u. Umwandlung in 1 Methyl, 6-acetoxy, 7, 8-Dimethoxy, 3, 4-dihydroisochinolin. E. Späth. 481 u. f.
- 1, 4-Di-*p*-methoxybenzoylbenzol-2, 5-dicarbonsäure:** Darst. derselben aus Pyromellithsäureanhydrid u. Anisol. E. Philippi u. R. Seka. 626 u. f.
- 1, 5-Di-*p*-methoxybenzoylbenzol-2, 4-dicarbonsäure:** Darst. derselben aus Pyromellithsäureanhydrid u. Anisol. E. Philippi u. R. Seka. 627.
- 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-binaphthyl:** Darst. desselben aus  $\beta$ -Dinaphthol u. Umwandlung in 1, 12 Dioxyperylene. A. Zinke u. R. Dengg. 127.
- $\alpha$ [3, 5-Dimethoxy-4-carbäthoxyphenyl]- $\beta$ -aminoäthan:** Darst. aus 3, 5-Dimethoxy-4carbäthoxy-*m*-nitrostyrol und Umwandlung in ein Isochinolinderivat. E. Späth u. H. Röder. 99—100.
- 6, 8-Dimethoxy, 7-carbäthoxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin:** Darst. aus  $\alpha$ [3, 5-Dimethoxy-4-carbäthoxyphenyl]- $\beta$ -aminoäthan. Überführung in 6, 7, 8-Trimethoxy, 2-methyl, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolinjodmethylat u. 6, 8-Dimethoxy, 7-oxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin. E. Späth u. H. Röder. 100—102.
- Dimethoxy-1, 3-dimethylmerkapt)-4, 6-benzol:** Quantitative Bestimmung der Methylmerkaptogruppen. J. Pollak u. A. Spitzer. 120.
- $\alpha$ -[3, 4-Dimethoxy, 5-oxyphenyl],  $\beta$ -aminoäthan:** Darst. desselben u. Umwandlung in  $\alpha$ -[3, 4-Dimethoxy-5-acetoxyphenyl]  $\beta$ -acetylaminoäthan. E. Späth. 481.
- $\alpha$ [3, 4-Dimethoxy-5-oxyphenyl]  $\beta$ -amino-äthan:** Darst. desselben aus  $\alpha$ [3, 4-Dimethyläther-5-carboxy 3, 4, 5-trioxyphenyl]- $\beta$ -nitroäthylen u. Überführung in Anhalamin. E. Späth u. H. Röder. 108.
- 6, 8-Dimethoxy, 7-oxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin:** Darst. aus 6, 8-Dimethoxy, 7-carbäthoxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin. E. Späth u. H. Röder. 101—102.
- 3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläthergallusdehyd:** Darst. desselben aus 3, 4-Dimethyläthergallusaldehyd u. Umwandlung in  $\alpha$ [3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl]- $\beta$ -mitroäthylen. E. Späth u. H. Röder. 109 u. f.
- 3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläthergallussäure:** Darst. derselben aus 3, 4-Dimethyläthergallussäure. E. Späth u. H. Röder. 108 u. f.
- $\alpha$ [3, 4-Dimethyläther 5-benzyläther, 3, 4, 5 trioxyphenyl],  $\beta$ -aminoäthan:** Darst. aus  $\alpha$ [3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl],  $\beta$ -mitroäthylen. Darst. des Pikrates, Umwandlung in Anhalamin. E. Späth u. H. Röder. 110 u. f.



- $\alpha$ [3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl]  $\beta$ -aminoäthanpikrat  
Darst. desselben. E. Späth u. H. Röder. 110.
- $\alpha$ [3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl]- $\beta$ -nitroäthylen:  
Darst. aus 3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläthergallusaldehyd u. Umwandlung in  
 $\alpha$ [3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl]- $\beta$ -amino äthan.  
E. Späth u. H. Röder. 110.
- 3, 4-Dimethyläther-5-carbäthoxy-gallusaldehyd: Darst. aus dem entsprechenden  
Säurechlorid, Überführung in den 3, 4-Dimethyläthergallusaldehyd u. Über-  
führung in  $\alpha$ [3, 4-Dimethyläther, 5-carbäthoxy 3, 4, 5-trioxyphenyl]  $\beta$ -nitro-  
äthylen. E. Späth u. H. Röder. 106 u. f.
- 3, 4-Dimethyläther-5-Carbäthoxy-gallussäure: Darst. derselben aus 3, 4-Dimethyl-  
äthergallussäure u. Überführung in das Säurechlorid. E. Späth u. H. Röder.  
105 u. f.
- 3, 4-Dimethyläther-5-Carbäthoxy-gallussäurechlorid: Darst. desselben aus der  
entsprechenden Säure und Reduktion zum entsprechenden Aldehyd. E. Späth  
u. H. Röder. 105 u. f.
- 3, 5-Dimethyläther 4-carbäthoxy- 3, 4, 5-trioxybenzyl]-malonsäure: Darst.  
derselben aus der entsprechenden Benzalmalonsäure. E. Späth u. H. Röder. 98.
- 3, 5-Dimethyläther-4-carbäthoxy- 3, 4, 5-trioxy-*n*-nitrostyrol: Darst. aus Carb-  
äthoxy syringaaldehyd u. Reduktion zum Oxim des 3, 5-Dimethoxy-4-  
carbäthoxy phenylacetaldehyd. E. Späth u. H. Röder. 99—100.
- $\alpha$ [3, 4-Dimethyläther-5-carbäthoxy- 3, 4, 5-trioxy-phenyl]- $\beta$ -nitroäthylen:  
Darst. desselben aus 3, 4-Dimethyläther-5-carbäthoxy-gallusaldehyd u. Über-  
führung in  $\alpha$ [3, 4-Dimethoxy-5-oxyphenyl]  $\beta$ -aminoäthan. E. Späth u. H. Röder.  
107 u. f.
- $\beta$ -[3, 5-Dimethyläther-4-carbäthoxy- 3, 4, 5-trioxy-phenyl]-propionsäure:  
Darst. aus Carbäthoxysinapinsäure u. aus 3, 5-Dimethyläther-4-carbäthoxy-  
3, 4, 5-trioxybenzalmalonsäure. E. Späth u. H. Röder. 98 u. f.
- $\beta$ -[3, 5-Dimethyläther, 4-carbäthoxy- 3, 4, 5-trioxyphenyl] propionsäure amid:  
Darst. desselben und Hofmannscher Abbau. E. Späth u. H. Röder. 98 u. f.
- 3, 4-Dimethyläther-gallusaldehyd: Darst. desselben aus 3, 4-Dimethyläther-5-  
carbäthoxy gallusaldehyd. E. Späth u. H. Röder. 106 u. f.
- 3, 4-Dimethyläther gallussäure: Darst. derselben aus Gallussäure u. Überführung  
in 3, 4-Dimethyläther-5-Carbäthoxygallussäure. E. Späth u. H. Röder.  
104 u. f.
- $\beta$ -[3, 5-Dimethyläther- 3, 4, 5-trioxyphenyl] propionsäure amid: Darst. u.  
Eigensch. desselben. E. Späth u. H. Röder. 99.
- $\beta$ -Dimethylamino-benzal-*v*-camphylrhodanin: Darst. u. Eigensch. desselben.  
L. Gendelman. 542.
- Dimethylanilin: Überführung des 1-Chlor-2-amino anthrachinon in  $\beta$  Aminoanth-  
rachinon durch dasselbe in Gegenwart von Kupfer. E. Kopetschni u.  
H. Wiesler. 91—92.
- Dimethylbisbrenzkatechintrimethylenäther: Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn  
u. F. Wilhelm. 555.
- Dimethylbishydrochinon-äthylenäther: Darst. desselben aus Hydrochinonmono-  
methyläther u. Äthylenbromid. M. Kohn u. F. Wilhelm. 552.
- Dimethylbishydrochinon-trimethylenäther: Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn  
u. F. Wilhelm. 553.
- Dimethylbisresorcin-trimethylenäther: Darst. aus Biresorcintrimethylenäther u.  
Resorcinmonomethyläther. M. Kohn u. F. Wilhelm. 551.
- Dimethyl-1, 3-di(methylmerkpto)-2, 4-benzol: Quantitative Bestimmung der  
Methylmerkptogruppen. J. Pollak u. A. Spitzer. 118.
- 2, 2-Dimethyl-1, 3-dithiol: Darst. desselben aus 1, 3-Dibrom-2, 2 Dimethylpropan  
A. Franke u. R. Dworzak. 669 u. f.
- $\alpha$ -Dimethylmorphimethin: Darst. desselben durch reduzierenden Abbau nach Emde  
aus Methylcodeinmethylechlorid u. Umwandlung in das Chlormethylat.  
F. Faltis u. T. Heczko. 265 u. f.
- $\alpha$ -Dimethylmorphimethinmethylchlorid: Reduzierender Abbau desselben nach Emde.  
F. Faltis u. T. Heczko. 267

- 2, 2-Dimethylpropan-1, 3-diol:** Darst. desselben aus Isobutylaldehyd u. Formaldehyd. A. Franke u. H. Hinterberger. 657.
- 5, 7, 12, 14-Dinaphthanthracendichinon-1, 4, 8, 11-tetracarbonsäure:** Darst. derselben aus Tetramethyldinaphthanthracendichinon. E. Philippi u. R. Seka. 619.
- Dinitrodinaphthanthracendichinon:** Darst. desselben aus Dinaphthanthracendichinon. E. Philippi u. R. Seka. 630.
- Dinitro-1, 5-dioxynaphthalindicarbonsäure:** Darst. derselben aus 1, 5-Dioxynaphthalindicarbonsäure. Darst. des Baryumsalzes derselben, Verhalten gegen Wasser u. Einwirkung von Brom. F. Hemmelmayr. 63—64.
- 1, 2, 4-Dinitrophenol:** Binäre Systeme desselben mit Triphenylmethan, Triphenylcarbinol u. Trimethylcarbinol. R. Kremann, O. Mauermann, R. Müller II u. W. Rösler. 324 u. f.
- 1, 2, 4-Dinitrophenol:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 296 u. f.
- $\beta$ -3, 4-Dioxybenzalrhodanin:** Darst. u. Eigensch. desselben. L. Gendelman. 541.
- 2, 3-Dioxynaphthalin:** Binäre Systeme desselben mit  $\beta$ -Naphthylamin,  $\alpha$ -Naphthylamin, *p*-Phenylendiamin, *m*-Phenylendiamin, *o*-Phenylendiamin u. Benzamid. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 189 u. f.
- 1, 6-Dioxynaphthalin:** Binäre Systeme desselben mit  $\beta$ -Naphthylamin,  $\alpha$ -Naphthylamin, *p*-Phenylendiamin, *m*-Phenylendiamin, *o*-Phenylendiamin u. Benzamid. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 188 u. f.
- 2, 6-Dioxynaphthalin:** Binäre Systeme desselben mit  $\beta$ -Naphthylamin,  $\alpha$ -Naphthylamin, *p*-Phenylendiamin, *m*-Phenylendiamin, *o*-Phenylendiamin u. Benzamid. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 190 u. f.
- 1, 8-Dioxynaphthalin:** Binäre Systeme desselben mit  $\beta$ -Naphthylamin,  $\alpha$ -Naphthylamin, *p*-Phenylendiamin, *m*-Phenylendiamin, *o*-Phenylendiamin u. Benzamid. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 189 u. f.
- 1, 5-Dioxynaphthalin:** Binäre Systeme desselben mit  $\beta$ -Naphthylamin,  $\alpha$ -Naphthylamin u. Benzamid. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 188 u. f.
- 1, 4-Dioxynaphthalin:** Binäre Systeme desselben mit  $\alpha$  u.  $\beta$ -Naphthylamin, *o* u. *m*-Phenylendiamin u. Benzamid. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 186 u. f.
- 2, 7-Dioxynaphthalin:** Binäre Systeme desselben mit  $\beta$ -Naphthylamin,  $\alpha$ -Naphthylamin, *p*-Phenylendiamin, *m*-Phenylendiamin, *o*-Phenylendiamin u. Benzamid. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 190 u. f.
- 1, 5-Dioxynaphthalindicarbonsäure:** Überführung derselben in Dinitro-1, 5-dioxynaphthalindicarbonsäure. F. Hemmelmayr. 63
- 1, 12-Dioxyperylene:** Darst. desselben aus 2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-binaphthyl u. Umwandlung in Perylen. A. Zinke u. R. Dengg. 127 u. f.
- Diphenylamin:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 310.
- Dithiodi-[isopropylzimtsäure]:** Darst. u. Eigensch. derselben. L. Gendelman. 538.
- Dithiodi-[methylzimtsäure]:** Darst. u. Eigensch. derselben. L. Gendelman. 540.
- Dithiohydrochinondimethyläther:** Quantitative Bestimmung der Methylmerkaptogruppen. J. Pollak u. A. Spitzer. 119.
- Dithioresorcindimethyläther:** Quantitative Bestimmung der Methylmerkaptogruppen. J. Pollak u. A. Spitzer. 118.
- 1, 5-Di-(*o*-xyloyl)-benzol-2, 4-dicarbonsäure od. 1, 4-Di-(*o*-xyloyl)-benzol-, 2, 5-dicarbonsäure:** Darst. derselben aus Pyromellithsäureanhydrid u. *o*-Xylol. E. Philippi u. R. Seka. 626.
- 1, 4-Di-(*p*-xyloyl)-benzol-2, 5-dicarbonsäure:** Darst. derselben aus Pyromellithsäureanhydrid u. *p*-Xylol u. Umwandlung in 1, 4, 8, 11-Tetramethyl-5, 7, 12, 14-dinaphthanthracendichinon. E. Philippi u. R. Seka. 618.
- 1, 5-Di-(*p*-xyloyl)-benzol-2, 4-dicarbonsäure:** Darst. derselben aus Pyromellithsäureanhydrid u. *p*-Xylol u. Umwandlung in 1, 4, 8, 11-Tetramethyl-5, 7, 12, 14-dinaphthanthracendichinon. E. Philippi u. R. Seka. 618.



## E.

**Echinopsin:** Ermittlung der Konstitution u. Synthese desselben. E. Späth u. A. Kolbe. 471 u. f.

**Echinopsin-pikrat:** (1-Methyl-4-chinolon-pikrat) E. Späth u. A. Kolbe. 475.

**Eisen:** Über die Anwendung der Hydrolyse zur Trennung von Titan, Eisen und Aluminium. L. Moser u. E. Irányi. 673 u. f.

**Eisen:** Die Trennung des Titans vom Eisen u. Aluminium mit Sulfosalizylsäure. L. Moser u. E. Irányi. 679 u. f.

**Enneamethylenglykol:** Darst. desselben aus Azelainsäurediäthylester u. Umwandlung in 1, 5-Oxidononan. A. Franke u. O. Liebermann. 590 u. f.

**Essigsäure:** Binäre Systeme derselben mit Acetamid u. Benzamid. R. Kremann, O. Mauermann u. V. Oswald. 335 u. f.

**Essigsäure:** Die kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen 1 Benzoesäureanhydrid, 2 Essigsäure, 2 Benzoesäure, 2 Essigsäureanhydrid. R. Kremann u. W. Rösler. 359 u. f.

**Essigsäureanhydrid:** Die kinetische Verfolgung der Reaktionen zwischen Acetamid u. Essigsäureanhydrid mittels phasentheoretischer Methoden. R. Kremann, A. Zoff u. V. Oswald. 139—144.

**Essigsäureanhydrid:** Die kinetische Verfolgung der Nitrilbildung aus Benzamid u. Essigsäureanhydrid. R. Kremann, W. Rösler u. W. Penkner. 145—161.

**Essigsäureanhydrid:** Binäre Systeme desselben mit Acetamid u. Benzamid. R. Kremann, O. Mauermann u. V. Oswald. 335 u. f.

**Essigsäureanhydrid:** Die kinetische Verfolgung der Reaktion zwischen 1 Benzoesäureanhydrid, 2+ Essigsäure, 2 Benzoesäure, +1 Essigsäureanhydrid. R. Kremann u. W. Rösler. 359 u. f.

**Essigsäureanhydrid:** Hydratisierungsgeschwindigkeit desselben, gemessen durch die Jodbildung aus Jodid u. Jodat. A. Skrabal. 493—506.

## F.

**Fluoren:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter. F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 310.

**Fraktionierte Destillation:** Ein einfaches Verfahren zur fraktionierten Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen. F. Lanyar u. L. Zechner. 405—412.

## G.

**Gallusaldehyd-3-methyläther:** Darst. desselben aus 5-Aminoveratrumaldehyd. E. Späth u. H. Röder. 103.

**Guanidinsulfonessigsäure:** Darst. derselben aus Chloracetylguanidin. R. Andreasch. 489.

## H.

**Hexachlor-o-xylol:** Darstellung desselben aus o-xyloldisulfochlorid mittels Thionylchlorid. J. Pollak u. Z. Rudich. 218 u. f.

**n-Hexadecandicarbonsäurediäthylester:** Darst. desselben durch Elektrolyse von Kaliumäthylsebacinat u. Umwandlung in Octodecandiol. A. Franke u. O. Liebermann. 594. u. f.

**1, 5-Hexandiol:** Darst. u. Umwandlung in 1, 5-Oxidohexan. A. Franke u. F. Lieben. 233.

**Hydrochinon:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky 283 u. f.

**Hypholoma fasciculare:** Wassergehalt derselben und des Substrates. R. Hasenöhl u. J. Zellner. 23.

**Hypholoma fasciculare Huds.:** Chem. Zusammensetzung derselben u. Untersuchung des Pilzsaftes. R. Hasenöhl u. J. Zellner. 30 u. 32.

## I.

**Isobutylaldehyd:** Darst. desselben aus Isobutylalkohol. A. Franke u. H. Hinterberger. 657.

**Isobutyraldehyd:** Siehe Propanal-2-methyl.

**Isochondodendrin:** Umwandlung desselben in Dicarbäthoxyhydrochlorisochondodendrin u. Dicarbäthoxyisochondodendrin mittels Chlorkohlensäurester F. Faltis u. T. Heczko. 380 u. f.

## J.

**b-2-Jodbutan:** Darst. desselben aus 2-Butanol u. Umwandlung in d-Butylmerkaptan. A. Franke u. R. Dworzak. 665.

**p-Joddimethylanilin:** Überführung in o-Chlor-p-jodidchloriddimethylanilinchlorhydrat. G. Sachs u. L. Leopold 51–52.

**Jodsäure:** Kinetische Verfolgung der Reduktion derselben durch arsenige Säure H. Kubina. 442 u. f.

**Junkus effusus L.:** Über die chem. Zusammensetzung desselben. J. Zellner. 121–123.

## K.

**Kaliumchlorat:** Einwirkung der Radiumstrahlen und von Quarzglasultraviolett auf dasselbe. A. Kailan. 11–12.

**Kaliumchodanid:** Elektrolyse desselben in wasserfreiem Pyridin. R. Müller, F. Hölzl, A. Pontoni u. O. Wintersteiner. 435.

**Kaliumtetraoxalat:** Einwirkung der Radiumstrahlen und von Quarzglasultraviolett mit und ohne Uransalzzusatz auf dasselbe. A. Kailan. 9–11.

**Kupfersulfat:** Über die Reduktion desselben in ammoniakalischer Lösung u. bei Gegenwart von Hydroxylanin. M. Kohn. 369 u. f.

## L.

**Lactarius deliciosus L.:** Untersuchung des Saftes desselben. R. Hasenöhrle u. J. Zellner. 32.

**Lactarius scobiculat. Scop.:** Untersuchung des Saftes desselben. R. Hasenöhrle u. J. Zellner. 32.

**Lactarius vellereus Fr.:** Untersuchung des Saftes desselben. R. Hasenöhrle u. J. Zellner. 32.

**Lactid der Milchsäure:** Verseifung desselben durch Wasser allein, durch Säuren u. durch Alkalien. O. Ringer u. B. Skrabal. 507 u. f.

**Lactylmilchsäure:** Stärke derselben und alkalische Verseifung. O. Ringer und A. Skrabal. 509 u. f.

**Lithium:** Abscheidung desselben aus dem Chlorid u. Nitrat. R. Müller, F. Hölzl, A. Pontoni u. O. Wintersteiner. 419 u. f.

## M.

**1-Merkapto-2-aminoanthrachinon:** Darst. aus 1-Chlor-2-aminoanthrachinon und Überführung in 2 Aminoanthrachinon-1-thiazol. E. Kopetschni u. H. Wiesler. 84 u. f.

**Merulius lacrimans:** Zusammensetzung der Asche desselben und des Substrates. R. Hasenöhrle u. J. Zellner. 40.

**Mesoweinsäuremethylester:** Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal und L. Hermann. 639 u. f.

**Metaphosphorsäure:** Über die Hydratation derselben. L. Pessel. 601–614.

**1-Methyl, 6-acetoxy, 7, 8-dimethoxy- 3, 4-dihydroisochinolin:** Darst. desselben aus  $\alpha$  [3, 4-Dimethoxy, 5-acetoxy phenyl],  $\beta$ -acetylaminöathan u. Umwandlung in Anhalonidin. E. Späth. 482.

**1-Methyl, 6-acetoxy, 7, 8-dimethoxy, 3, 4-dihydro isochinolinjodmethylat:** Darst. desselben und Umwandlung in Pellotin. E. Späth. 483.

**N-Methylanhalonidinjodmethylat:** Darst. u. Eigensch. desselben. E. Späth. 480.



**Methylcarbamidsul-fonessigsäure:** Darst. derselben aus Chloracetylmethylharnstoff. Darst. des Kaliumsalzes. R. Andreasch. 487.

**Methylcodeinmethylchlorid:** Reduzierender Abbau desselben nach Ende zu  $\alpha$ -Dimethylmorphimethin. F. Faltis u. T. Heczko. 265 u. f.

**N-Methyltetrahydrochinolin:** Darst. desselben aus Echinopsin. E. Späth u. A. Kolbe. 471 u. f.

**Methylthioäther:** Bestimmung der Methylgruppen in methylierten Mercaptobenzolen. J. Pollak u. A. Spitzer. 113—120.

**Monobrom- $\beta$ -amyrinacetat:** Darst. desselben aus  $\beta$ -Amyrin. A. Rollett. 415 u. f.

## N.

**Naphthalin:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 309.

— Binäre Systeme desselben mit Trimethylcarbinol u. Triphenylcarbinol. R. Kremann, O. Mauermann, R. Müller II u. W. Rösler. 331 u. f.

**$\alpha$ -Naphthol:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 294 u. f.

**$\beta$ -Naphthol:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 292 u. f.

**$\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthylamin:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 301 u. f.

**$\alpha$ -Naphthylamin:** Binäre Systeme desselben mit den sieben isomeren Dioxynaphthalinen. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 191 u. f.

**$\beta$ -Naphthylamin:** Binäre Systeme desselben mit den sieben isomeren Dioxynaphthalinen. R. Kremann, F. Hammelmayr u. H. Riemer. 186 u. f.

**Natriumjodid:** Elektrolyse desselben in wasserfreiem Pyridin. R. Müller, F. Hölzl, A. Pontoni u. O. Wintersteiner. 432.

**Natriumnitrat:** Elektrolyse desselben in wasserfreiem Pyridin. R. Müller, F. Hölzl, A. Pontoni u. O. Wintersteiner. 432.

**Natriumchodamid:** Elektrolyse desselben in wasserfreiem Pyridin. R. Müller, F. Hölzl, A. Pontoni u. O. Wintersteiner. 432.

**$\beta$ -*m*-Nitrobenzal-*v*-camphylrhodanin:** Darst. und Eigensch. desselben. L. Gendelman. 543.

**Nitrobenzol:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 281 u. f.

***o*-, *m*- u. *p*-Nitrophenol:** Binäre Systeme derselben mit Trimethylcarbinol. R. Kremann, O. Mauermann, R. Müller II u. W. Rösler. 226 u. f.

***o*-, *m*- *p*-Nitrophenol:** Binäre Systeme derselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 296 u. f.

**5-Nitrovanillin:** Methylierung desselben mittels Dimethylsulfat. E. Späth und H. Röder. 102.

**5-Nitroveratrumaldehyd:** Darst. desselben aus 5-Nitrovanillin mittels Dimethylsulfat und Reduktion zu 5-Aminoveratrum aldehyd. E. Späth u. H. Röder. 102 u. f.

**Nonensäure:** Gewinnung derselben bei der Elektrolyse des sebacinäthylestersäuren Kaliums. A. Franke u. O. Liebermann. 594 u. f.

## O.

**Oktachlor-*m*-xylol:** Darst. desselben aus *m*-Xyloldisulfochlorid mittels Thionylchlorid. J. Pollak u. Z. Rudich. 222.

**Octodecandiol:** Darst. desselben aus *n*-Hexadecandicarbonsäurediäthylester u. Umwandlung in 1·5-Oxidooctodecan. A. Franke u. O. Liebermann. 596.

**Opiansäure:** Löslichkeit derselben in Äther u. Darst. des *n*-Methylesters. K. Stosius. 45 u. f.

***n*-Opiansäuremethylester:** Darst. aus Opiansäure und Kondensation mit 2-Oxynaphthoesäuremethylester-3. K. Stosius. 45 u. f.

**1-Opiansäuremethylester-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst. aus 1-Opiansäure-2-Oxynaphthoesäure-3. K. Stosius 47.

- 1-Opiansäure-2-Oxynaphthoesäure-3.** Bildung durch Kondensation von Opiansäuremethylester mit Oxynaphthoesäuremethylester. K. Stosius. 46.
- Oxalsäure:** Einwirkung der Radiumstrahlen auf dieselbe ohne und mit Uransalzzusatz (1—6), Einwirkung von Quarzglasultraviolett auf dieselbe ohne und mit Uransalzzusatz. A. Kailan. 7—8.
- 1, 5-Oxidohexan:** Darst. desselben aus 1, 5-Hexandiol u. Oxydation desselben. A. Franke u. F. Lieben. 233 u. f.
- 1, 5-Oxido-5-methylhexan:** Darst. desselben u. Oxydation. A. Franke u. F. Lieben. 235 u. f.
- 1, 5-Oxidononan:** Darst. desselben aus Enneamethylenglykol u. Oxidation desselben. A. Franke u. O. Liebermann. 590.
- 1, 5-Oxidooctodecan:** Darst. desselben aus Octodecandiol u. Oxydation. A. Franke u. O. Liebermann. 597 u. f.
- 1, 4-Oxidopentan:** Darst. desselben aus 1, 4-Pentandiol u. Oxydation desselben. A. Franke u. F. Lieben. 231 u. f.
- 1, 5-Oxidopentan:** Darst. u. Oxydation desselben. A. Franke u. F. Lieben. 230 u. f.
- Oxy- $\beta$ -Amyranon:** Darst. desselben aus Oxy- $\beta$ -amyrin. A. Rollett u. K. Bratke. 688.
- Oxy- $\beta$ -Amyranonoxim:** Darst. u. Eigensch. A. Rollett u. K. Bratke. 688.
- Oxy- $\beta$ -amyrin:** Darst. desselben aus Oxy- $\beta$ -amyrinacetat. A. Rollett u. K. Bratke. 687.
- Oxy- $\beta$ -amyrinacetat:** Darst. desselben aus  $\beta$ -Amyrin. A. Rollett u. K. Bratke. 687.
- 2-Oxynaphthoesäuremethylester-3:** Darst. aus der freien Säure u. Kondensation mit Opiansäuremethylester. K. Stosius. 45 u. f.

## P.

- Pellotin:** Synthetische Darst. desselben. E. Späth. 483 u. f.
- Pellotinjodmethylat:** Darst. u. Eigensch. desselben. E. Späth. 481.
- Pellotinpikrat:** Darst. u. Eigensch. desselben. E. Späth. 484.
- Pentachlorphenol:** Darst. desselben aus chlormethylpentachlorphenol. J. Pollak u. Z. Rudich. 224.
- Pentamethylenbromid:** Darst. desselben u. Umwandlung in 1, 5 Pentandiol, Pentamethylenoxyd u. 1, 5-Pentandioldiacetat. A. Franke und F. Lieben. 228 u. f.
- 1, 4-Pentandiol:** Darst. u. Umwandlung desselben in 1, 4-Oxydopentan. A. Franke u. F. Lieben. 231.
- 1, 5-Pentandiol:** Darst. Oxydation desselben, Überführung in 1, 5-Oxydopentan. A. Franke u. F. Lieben. 228 u. f.
- Pentandiol diacetat:** Darst. u. Verseifung desselben. A. Franke u. F. Lieben. 229.
- Penten-2-olid-1, 4-methyl-4-methylsäure:** Darst. aus dem Äthylester. A. Franke u. G. Groeger. 59.
- Penten-2-olid-1, 4-methyl-4-methylsäureäthylester:** Darst. aus Natrium malonester u. Propanal-2-methyl-2-brom. A. Franke u. G. Groeger. 58.
- Perylen:** Darst. desselben aus 1, 12-Dioxyperylen. A. Zinke u. R. Dengg. 128.
- Phenanthren:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 310.
- Phenol:** System Chinon-Phenol-Nitrobenzol. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 282.
- Phenyl-*o*-benzoyloxyphenyläthylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 562.
- Phenyl-*o*-benzoyloxyphenyltrimethylenäther:** Darst. und Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 565.
- Phenylcarbamidsulfonessigsäure:** Gewinnung aus Chloracetylphenylharnstoff. Darst. des Kaliumsalzes. R. Andreasch. 488.
- o*-Phenylendiamin:** Binäre Systeme desselben mit den sechs isomeren Dioxynaphthalinen. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 201 u. f.



- m-Phenylendianin:** Binäre Systeme desselben mit den sechs isomeren Dioxynaphthalinen. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 198 u. f.
- o-, m- u. p-Phenylendiamin:** Binäre Systeme derselben mit 1, 3, 5-Trinitrobenzol u. 1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol. R. Kremann u. O. Mauermann. 315. u. f.
- o- u. m-Phenylendiamin:** Binäre Systeme desselben mit Triphenylmethan, R. Kremann, O. Mauermann, R. Müller II u. W. Rösler. 321 u. f.
- p-Phenylendiamin:** Binäre Systeme desselben mit den fünf isomeren Dioxynaphthalinen. R. Kremann, F. Hemmelmayr u. H. Riemer. 195 u. f.
- Phenyl-o-methoxyphenyläthylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 562.
- Phenyl-o-methoxyphenyltrimethylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 565.
- Phenyl-o-oxyphenyläthylenäther:** Darst. desselben aus Brenzkatechin u.  $\beta$ -Bromäthylphenyläther. M. Kohn u. L. Safrin. 561 u. f.
- Phenyl-o-oxyphenyltrimethylenäther:** Darst. u. Eigensch. desselben. M. Kohn u. L. Safrin. 564 u. f.
- Pholiota destruens:** Untersuchung des Saftes derselben. R. Hasenöhrli und J. Zellner. 32.
- Pholiota mutabilis:** Wassergehalt derselben u. des Substrates u. chem. Zusammensetzung derselben. R. Hasenöhrli u. J. Zellner. 23 u. 31.
- Pholiota squarosa Müll:** Untersuchung des Saftes derselben. R. Hasenöhrli u. J. Zellner. 32.
- Phytosterin, aus Fliegenpilzen:** Darst. desselben u. Umwandlung in Derivate. R. Rosenthal. 239. u. f.
- Pikrat des  $\alpha$ -[Dimethoxy-4-carbäthoxyphenyl]  $\beta$ -aminoäthan:** Darst. u. Eigenschaft. E. Späth u. H. Röder. 100.
- Pikrinsäure:** Binäre Systeme derselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 297.
- Platin doppelsalz des  $\alpha$  [3, 5-Dimethoxy-4-carbäthoxyphenyl]  $\beta$ -aminoäthan.** E. Späth u. H. Röder. 100.
- Polyporus borealis:** Zusammensetzung der Asche desselben. R. Hasenöhrli u. J. Zellner. 25.
- Polyporus fomentarius L.:** Zusammensetzung der Asche desselben. R. Hasenöhrli u. J. Zellner. 25.
- Polyporus hirsutus:** Wassergehalt desselben u. des Substrates und chem. Zusammensetzung desselben. R. Hasenöhrli u. J. Zellner. 23 u. 29.
- Polyporus igniarius:** Wassergehalt desselben und des Substrates und chem. Zusammensetzung desselben. R. Hasenöhrli u. J. Zellner. 23, 28 u. 38.
- Polystictus microloma:** Zusammensetzung der Asche desselben. R. Hasenöhrli u. J. Zellner. 25.
- Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom-3:** Darst. desselben aus 2, 2-Dimethylpropan-1, 3 diol. A. Franke, H. Hinterberger. 657.
- Propanal-2-methyl:** Darst. desselben aus i Butylalkohol. A. Franke u. G. Groeger. 57—58.
- Propanal-2-methyl-2-brom:** Einwirkung desselben auf Natriummalonester unter Bildung von Penten-2-olid-1, 4-methyl-4-methylsäure-2 und auf Natriumacetessigester unter Bildung des Körpers  $C_{10}H_{16}O_4$ . A. Franke u. G. Groeger. 58 u. f.
- Pyridin:** als Lösungsmittel bei der Elektrolyse von Metallsalzen. R. Müller. 67 bis 74.
- Pyrogallol:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 288 u. f.
- Pyrophosphorsäure:** Über die Hydratation derselben. L. Pessel. 601—614.

## R.

- Resorcin:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 287.
- Russula alutacea A. S.:** chem. Zusammensetzung derselben, Wassergehalt und Wassergehalt des Substrates. R. Hasenöhrli u. J. Zellner. 29.

## S.

- Schmelzpunktsröhrchen** als Reagensglas. A. Fuchs. 129—139.
- Sebacinäthylestersaures Kalium:** Darst. desselben u. Umwandlung in *n*-Hexadecandicarbonsäure. A. Franke u. O. Liebermann. 593 u. f.
- Silber:** Potential desselben in Lösungen von Silbernitrat in Pyridin. R. Müller u. A. Duschek. 75—80.
- Silbernitrat:** Elektrolyse desselben in Pyridin gelöst. R. Müller u. A. Duschek. 75—80.
- Über die Reduktion desselben mittels arseniger Säure in ammoniakalischer Lösung. M. Kohn. 367 u. f.
- Spektroskopie:** Spektroskopische Methoden der analytischen Chemie. C. Auer-Welsbach 387—403.
- Stromdichte-Spannungsmessung** bei der Elektrolyse von Metallsalzen in Pyridin. R. Müller. 67—74.
- Strontium:** Quantitative Bestimmung u. Trennung des Bariums vom Strontium mittels der Bariumsilikofluoridmethode u. Thiosulfatmethode. R. Leo. 567—588.
- Sublimieren im Schmelzpunktsröhrchen.** A. Fuchs. 133.
- Sulphydryl-*p*-chlorzimtsäure:** Darst. derselben aus  $\beta$ -*p*-Chlorbenzal-*v*-phenylrhodanin. L. Gendelman. 539
- Sulphydryl-*p*-methylzimtsäure:** Darst. derselben aus  $\beta$ -*p*-Toluyden-*v*-phenylrhodanin u. Umwandlung in das Disulfid u. Benzylsulphydrylmethylzimtsäure. L. Gendelman. 540.
- Sulphydrylisopropylzimtsäure:** Darst. aus  $\beta$ -Cuminalrhodanin u. Umwandlung in das Disulfid. L. Gendelman. 537.
- Sulfosalizylsäure:** Die Trennung des Titans vom Eisen u. Aluminium mittels derselben. L. Moser u. E. Irányi. 679 u. f.

## T.

- Tertiärbutylcarbinol:** Darst. desselben aus Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom-3. A. Franke u. H. Hinterberger. 657.
- 1, 4, 8, 11-Tetramethyl-5, 7, 12, 14-dinaphthanthracendichinon:** Darst. desselben. aus Di-(*p*-xyloyl)-benzoldicarbonsäure u. Umwandlung in die Tetracarbonsäure. E. Philippi u. R. Seka. 618. u. f.
- Tetra-(methylmerkapt)-1, 3, 4, 6-benzol:** Quantitative Bestimmung der Methylmerkaptogruppen. J. Pollak u. A. Spitzer. 119.
- Thebaizon:** Verhalten desselben gegen das Aldehydreagens von Angeli u. Rimini. F. Faltis u. T. Heczko. 382 u. f.
- Thioanisol:** Quantitative Bestimmung der Methylmerkaptogruppe. J. Pollak u. A. Spitzer. 120.
- Thionylchlorid:** Einwirkung desselben auf *o*- u. *p*-Toluolsulfochlorid, *m*- u. *o*-Xyloldisulfochlorid u. *p*-Anisolsulfochlorid. J. Pollak u. Z. Rudich. 215 u. f.
- Titan:** Über die Anwendung der Hydrolyse zur Trennung von Titan, Eisen und Aluminium. L. Moser u. E. Irányi. 673 u. f.
- Die Trennung desselben vom Eisen u. Aluminium mit Sulfosalizylsäure, L. Moser u. E. Irányi. 679—684.
- p*-Toluidin:** Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 300 u. f.
- o*-Toluolsulfochlorid:** Umwandlung desselben in *o*-Chlorbenzoylchlorid mittels Thionylchlorid. J. Pollak u. Z. Rudich. 217.
- p*-Toluolsulfochlorid:** Überführung desselben in *p*-Chlorbenzalchlorid u. *p*-Chlorbenzoylchlorid mittels Thionylchlorid. J. Pollak u. Z. Rudich. 215 u. f.
- $\beta$ -*p*-Toluyden-*v*-phenylrhodanin:** Darst. aus Toluyaldehyd u. Phenylrhodanin u. Umwandlung in Sulphydryl-*p*-methylzimtsäure. L. Gendelman. 539 u. f.
- Traubensäuremethylester:** Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal u. L. Hermann. 638 u. f.
- Trimethylacetaldehyd:** Darst. desselben aus Tertiärbutylcarbinol u. Polymerisation. A. Franke u. H. Hinterberger. 659.



**Trimethylcarbinol:** Binäre Systeme desselben mit *o*-, *m*- u. *p*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol u. Naphthalin. R. Kremann, O. Mauermann, R. Müller II u. W. Rösler. 226 u. f.

**1, 3, 5-Trinitrobenzol:** Binäre Systeme desselben mit *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin. R. Kremann u. O. Mauermann. 315 u. f.

**1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol:** Binäre Systeme desselben mit *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin. R. Kremann u. O. Mauermann. 319 u. f.

**Triphenylcarbinol:** Binäre Systeme desselben mit Triphenylmethan, 1, 2, 4-Dinitrophenol u. Naphthalin. R. Kremann, O. Mauermann, R. Müller II u. W. Rösler. 324 u. f.

— Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 298 u. f.

**Triphenylmethan:** Binäre Systeme desselben mit *o*- u. *m*-Phenylendiamin, 1, 2, 4-Dinitrophenol u. Triphenylcarbinol. R. Kremann, O. Mauermann, R. Müller II u. W. Rösler. 321 u. f.

— Binäre Systeme desselben mit Chinon. R. Kremann, S. Sutter, F. Sitte, H. Strzelba u. A. Dobotzky. 309.

**Trithiophloroglucintrimethyläther:** Quantitative Bestimmung der Methylmerkapto-  
gruppen. J. Pollak u. A. Spitzer. 119.

## U.

**Überchlorsäure:** Verwendung derselben als mikrochemisches Reagens. V. Cordier. 525—536.

**Umkrystallisieren im Schmelzpunktsröhrchen.** A. Fuchs. 129 u. f.

## V.

**Verbindung  $C_{10}H_{16}O_4$ :** Bildung aus Natriumacetessigester und Propanal-2-methyl-2-brom. A. Franke u. G. Groeger. 60.

**Verbindung  $C_{14}H_{10}N_2O_8$ :** Bildung derselben aus Dinitro-1, 5-dioxynaphthalindicarbonsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid. F. Hemmelmayer. 64.

**Verbindung  $C_{10}H_5O_4NBr_2$ :** Dargestellt aus Dinitro-1, 5-dioxynaphthalindicarbonsäure mittels Brom. F. Hemmelmayer. 64.

## W.

***d*-Weinsäuremethylester:** Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal u. L. Hermann. 635 u. f.

***l*-Weinsäuremethylester:** Alkalische Verseifung desselben. A. Skrabal u. L. Hermann. 637 u. f.

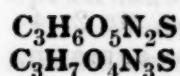
## X.

***m*-Xyloldisulfochlorid:** Behandlung desselben mit Thionylchlorid, Umwandlung in Dichlorisophthalsäurechlorid u. Oktachlor-*m*-xylol. J. Pollak u. Z. Rudich. 220 u. f.

***o*-Xyloldisulfochlorid:** Behandlung desselben mit Thionylchlorid u. Umwandlung in ein Hexachlor-*o*-xylol. J. Pollak u. Z. Rudich. 218 u. f.

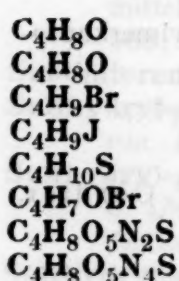
# Formelregister.

## C<sub>3</sub>-Gruppe.



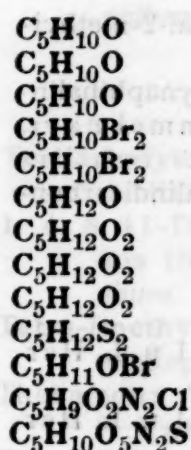
Carbamidsulfonessigsäure  
Guanidinsulfonessigsäure

## C<sub>4</sub>-Gruppe.



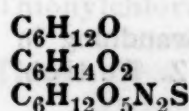
Propanal-2-methyl (Isobutyraldehyd)  
Isobutylaldehyd  
*d*-2-Brombutan  
*l*-2-Jodbutan  
*d*-2-Butanthiol  
Bromisobutyraldehyd Propanal-2-methyl-2-brom  
Methylcarbamidsulfonessigsäure  
Dicyandiamidinsulfonessigsäure

## C<sub>5</sub>-Gruppe.



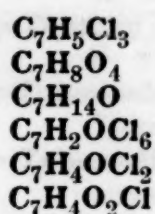
Trimethylacetaldehyd  
1, 4-Oxidopentan  
1, 5-Oxidopentan  
Pentamethylenbromid  
1, 3-Dibrom-2, 2-dimethylpropan  
Tertiärbutylcarbinol  
1, 4-Pentandiol  
1, 5-Pentandiol  
2, 2-Dimethylpropan-1, 3-diol  
2, 2-Dimethyl-1, 3-dithiol  
Propanol-1-dimethyl-2, 2-brom-3  
Chloracetyläthylharnstoff  
Äthylcarbamidsulfonessigsäure

## C<sub>6</sub>-Gruppe.



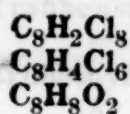
1, 5-Oxidohexan  
1, 5-Hexandiol  
Carbamidsulfonisovaleriansäure

## C<sub>7</sub>-Gruppe.

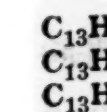
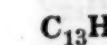
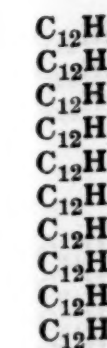
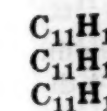
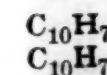
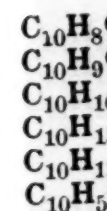
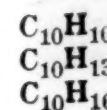
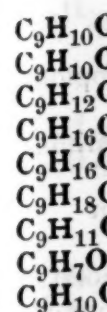
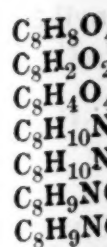


*p*-Chlorbenzalchlorid  
Penten-2-olid-1, 4-methyl-4-methylsäure  
1, 5-Oxido-5-methylhexan  
Chlormethylpentachlorphenol  
*p*-Chlorbenzoylchlorid  
*o*-Chlorbenzoylchlorid

## C<sub>8</sub>-Gruppe.



Oktachlor-*m*-xylol  
Hexachlor-*o*-xylol  
Brenzkatechinäthylenäther





$C_8H_8O_4$	Gallusaldehyd-3-methyläther
$C_8H_2O_2Cl_4$	Dichlorisophthalsäurechlorid
$C_8H_4O_4Cl_2$	Dichlorisophthalsäure
$C_8H_{10}NCI$	<i>o</i> -Chlordimethylanilin
$C_8H_{10}NJ$	<i>p</i> -Joddimethylanilin
$C_8H_9NCIJ$	<i>o</i> -Chlor- <i>p</i> -joddimethylanilin
$C_8H_9NCI_3J$	<i>o</i> -Chlor- <i>p</i> -jodidchloriddimethylanilin

**C<sub>9</sub>-Gruppe.**

$C_9H_{10}O_4$	3, 4-Dimethyläthergallusaldehyd
$C_9H_{10}O_5$	3, 4-Dimethyläthergallussäure
$C_9H_{12}O_4$	Penten-2-olid-1, 4-methyl-4-methylsäureäthylester
$C_9H_{16}O_2$	Nonensäure
$C_9H_{16}O_4$	1, 5-Pentandiol diacetat
$C_9H_{18}O$	1, 5-Oxidnonan
$C_9H_{11}O_3N$	5-Aminoveratrumaldehyd
$C_9H_7O_2SCI$	Sulphydryl- <i>p</i> -chlorzimtsäure
$C_9H_{10}O_5N_2S$	Phenylcarbamidsulfonessigsäure

**C<sub>10</sub>-Gruppe.**

$C_{10}H_{10}O_5$	Opiansäure
$C_{10}H_{13}N$	<i>N</i> -Methyltetrahydrochinolin
$C_{10}H_{16}O_4$	Verbindung erhalten aus Natriumacetessigester und Propanal-2-methyl-2-brom
$C_{10}H_8O_4Cl_2$	Dichlorisophthalsäuredimethylester
$C_{10}H_9ON$	Echinopsin 1-Methyl-4-chinolon
$C_{10}H_{10}O_2S$	Sulphydryl- <i>p</i> -methylzimtsäure
$C_{10}H_{15}O_3N$	$\alpha$ -[3, 4-Dimethoxy-5-oxyphenyl]- $\beta$ -aminoäthan
$C_{10}H_{15}O_3N$	$\alpha$ -[3, 4-Dimethoxy, 5-oxyphenyl], $\beta$ -aminoäthan
$C_{10}H_5O_4NBr_2$	Verbindung erhalten aus Dinitro-1, 5-dioxynaphthalindicarbonsäure
$C_{10}H_7O_3NS_2$	$\beta$ -3, 4-Dioxybenzalrhodanin
$C_{10}H_7ON_2SCI$	$\beta$ - <i>p</i> -Chlorbenzalthiohydantoin

**C<sub>11</sub>-Gruppe.**

$C_{11}H_{12}O_5$	<i>n</i> -Opiansäuremethylester
$C_{11}H_{15}O_3N$	6, 8-Dimethoxy, 7-oxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin
$C_{11}H_{15}O_4N$	$\beta$ -[3, 5-Dimethyläther-3, 4, 5-trioxyphenyl]-propionsäureamid

**C<sub>12</sub>-Gruppe.**

$C_{12}H_8O_6$	1, 5-Dioxynaphthalindicarbonsäure
$C_{12}H_{10}O_3$	2-Oxynaphthoesäuremethylester
$C_{12}H_{14}O_6$	Carbäthoxysyringaaldehyd
$C_{12}H_{14}O_6$	3, 4-Dimethyläther-5-carbäthoxy-gallusaldehyd
$C_{12}H_{14}O_7$	3, 4-Dimethyläther-5-carbäthoxygallussäure
$C_{12}H_6N_2O_{10}$	Dimitro-1, 5-dioxynaphthalindicarbonsäure
$C_{12}H_{13}O_6Cl$	3, 4-Dimethyläther-5-carbäthoxygallussäurechlorid
$C_{12}H_{14}O_2S$	Sulphydrylisopropylzimtsäure
$C_{12}H_{17}O_3N$	Anhalonidin
$C_{12}H_{21}O_4K$	Sebacinäthylestersaures Kalium

**C<sub>13</sub>-Gruppe.**

$C_{13}H_{15}O_7N$	$\alpha$ -[3, 4-Dimethyläther-5-carbäthoxy-3, 4, 5-trioxyphenyl]- $\beta$ -nitroäthylen
$C_{13}H_{15}O_7N$	3, 5-Dimethyläther-4-carbäthoxy-3, 4, 5-trioxy- $\omega$ -nitrostyrol
$C_{13}H_{19}O_3N$	Pellotin
$C_{13}H_{19}O_5N$	$\alpha$ -[3, 5-Dimethoxy-4-carbäthoxyphenyl]- $\beta$ -aminoäthan

$C_{13}H_{19}O_5NH_2PtCl_6$	Platindoppelsalz des $\alpha$ -[3, 5-Dimethoxy-4-carbäthoxyphenyl]- $\beta$ -aminoäthan
$C_{13}H_{13}ONS_2$	$\beta$ -Cuminalrhodanin
$C_{13}H_{19}ONS_2$	$\gamma$ -Camphyrhodanin

**C<sub>14</sub>-Gruppe.**

$C_{14}H_{12}O_4$	Diazetyl-1, 5-dioxynaphthalin
$C_{14}H_{14}O_3$	Phenyl- <i>o</i> -oxyphenyläthylenäther
$C_{14}H_{14}O_4$	Bishydrochinonäthylenäther
$C_{14}H_{14}O_4$	Bisresorcinäthylenäther
$C_{14}H_{16}O_7$	Carbäthoxysinapinsäure
$C_{14}H_{18}O_7$	$\beta$ -[3, 5-Dimethyläther-4-carbäthoxy-3, 4, 5-trioxyphenyl] propionsäure
$C_{14}H_{10}O_8N_2$	Verbindung erhalten aus Dinitro-1, 5-dioxynaphthalindicarbon-säure
$C_{14}H_{17}O_4N$	1-Methyl, 6-acetoxy-7, 8-dimethoxy-3, 4-dihydroisochinolin
$C_{14}H_{19}O_5N$	$\alpha$ -[3, 4-Dimethoxy, 5-acetoxyphenyl], $\beta$ -acetyl-aminoäthan
$C_{14}H_{19}O_5N$	6, 8-Dimethoxy-7-carbäthoxy, 1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin
$C_{14}H_{19}O_6N$	$\beta$ -[3, 5-Dimethyläther-4-carbäthoxy-3, 4, 5-trioxyphenyl] propionsäureamid
$C_{14}H_7ONS$	Anthrachinon-1-thiazol
$C_{14}H_8ON_2S$	2-Aminoanthrachinon-1-thiazol
$C_{14}H_8O_2NCI$	1-Chlor-2-aminoanthrachinon
$C_{14}H_9O_2NS$	1-Merkapto-2-Aminoanthrachinon
$C_{14}H_{22}O_3NJ$	<i>N</i> -Methylanhalonidinjodmethylat = Pellotinjodmethylat
$C_{14}H_7ON_2ClS$	2-Amino-3-chloranthrachinonthiazol

**C<sub>15</sub>-Gruppe.**

$C_{15}H_{16}O_3$	Phenyl- <i>o</i> -oxyphenyltrimethylenäther
$C_{15}H_{16}O_3$	Phenyl- <i>o</i> -methoxyphenyläthylenäther
$C_{15}H_{16}O_4$	Bisresorcintrimethylenäther
$C_{15}H_{16}O_4$	Bishydrochinontrimethylenäther
$C_{15}H_{16}O_4$	Bisbrenzkatechintrimethylenäther
$C_{15}H_{18}O_9$	[3, 5-Dimethyläther-4-carbäthoxy-3, 4, 5-trioxybenzyl]-malonsäure
$C_{15}H_{30}O_3$	Trimerer Trimethylacetaldehyd
$C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$	Chloracetyldiphenylharnstoff
$C_{15}H_{20}O_4NJ$	1-Methyl, 6-acetoxy, 7, 8-dimethoxy, 3, 4-dihydroisochinolinjodmethylat od. 1-Methyl, 8-acetoxy, 6, 7-dimethoxy, 3, 4-dihydroisochinolinjodmethylat

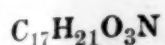
**C<sub>16</sub>-Gruppe.**

$C_{16}H_{16}O_4$	3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläthergallussaldehyd
$C_{16}H_{16}O_5$	3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläthergallussäure
$C_{16}H_{18}O_3$	Phenyl- <i>o</i> -methoxyphenyltrimethylenäther
$C_{16}H_{18}O_4$	Dimethylbishydrochinonäthylenäther
$C_{16}H_{18}O_4$	Bismethylresorcinäthylenäther
$C_{16}H_{12}O_8N_4$	Echinopsin-pikrat 1-Methyl-4-chinolon-pikrat
$C_{16}H_{10}O_2N_2S$	$\beta$ -Azetyl-aminoanthrachinon-1-thiazol
$C_{16}H_{10}ONS_2Cl$	$\beta$ - <i>p</i> -Chlorbenzal- $\gamma$ -phenylrhodanin

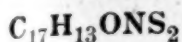
**C<sub>17</sub>-Gruppe.**

$C_{17}H_{20}O_4$	Dimethylbisbrenzkatechintrimethylenäther
$C_{17}H_{20}O_4$	Dimethylbishydrochinontrimethylenäther
$C_{17}H_{20}O_4$	Dimethylbisresorcintrimethylenäther
$C_{17}H_{16}O_2S$	Benzylsulfhydrylmethylzimtsäure
$C_{17}H_{17}O_5N$	$\alpha$ -[3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl]- $\beta$ -nitroäthylen



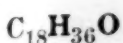


$\alpha$ -[3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl]  $\beta$ -aminoäthan

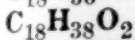


$\beta$ -*p*-Toluyden- $\gamma$ -phenylrhodanin

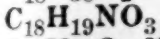
#### C<sub>18</sub>-Gruppe.



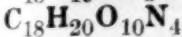
1, 5-Oxidooctodecan



Octodecandiol

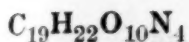


Isochondodendrin

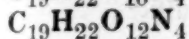


Anhalonidinpikrat

#### C<sub>19</sub>-Gruppe.

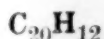


Pellotinpikrat

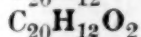


Pikrat des  $\sigma$ -[3, 5-Dimethoxy-4-carbäthoxyphenyl]- $\beta$ -aminoäthan

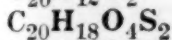
#### C<sub>20</sub>-Gruppe.



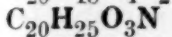
Perylen



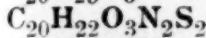
1, 12-Dioxyperylene



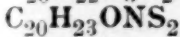
Dithiodi-[*p*-methylzimtsäure]



$\alpha$ -Dimethylmorphimethin

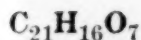


$\beta$ -*m*-Nitrobenzal- $\gamma$ -Camphylrhodanin

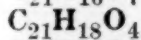


$\beta$ -Benzal- $\gamma$ -camphylrhodanin

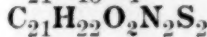
#### C<sub>21</sub>-Gruppe.



1-Opiansäure-2-Oxynaphthesäure-3

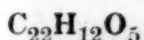


Phenyl-*o*-benzoyloxyphenyläthylenäther

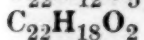


Camphylrhodanin-2-indolindigo

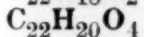
#### C<sub>22</sub>-Gruppe.



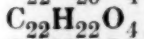
2-Benzoylanthrachinon-3-carbonsäure



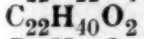
2, 2'-Dimethoxy-1, 1'-binaphthyl



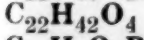
Phenyl-*o*-benzoyloxyphenyltrimethylenäther



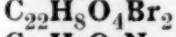
Brenzkatechinbisäthylenbisphenyläther



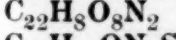
Verbindung isoliert aus *Campanula rotundi folia* L.



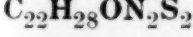
*n*-Hexadecandicarbonsäurediäthylester



Dibromdinaphthantracendichinon

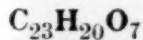


Dinitrodinaphthantracendichinon

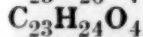


$\beta$ -Dimethylaminobenzal- $\gamma$ -camphylrhodanin

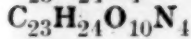
#### C<sub>23</sub>-Gruppe.



1-Opiansäuremethylester-2-Oxynaphthoesäuremethylester-3

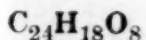


Brenzkatechinäthylenphenyläthertrimethylenphenyläther

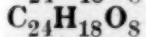


$\alpha$ -[3, 4-Dimethyläther, 5-benzyläther, 3, 4, 5-trioxyphenyl],  $\beta$ -aminoäthanpikrat

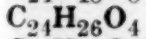
#### C<sub>24</sub>-Gruppe.



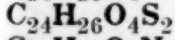
1, 5-Di-*p*-methoxybenzoylbenzol-2, 4-dicarbonsäure



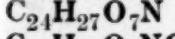
1, 4-Di-*p*-methoxybenzoylbenzol-2, 5-dicarbonsäure



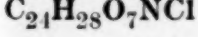
Brenzkatechinbistrimethylenbisphenyläther



Dithiodi [isopropylzimtsäure]

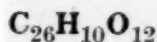


Dicarbäthoxyisochondodendrin

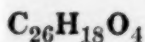


Dicarbäthoxyhydrochlorisochondodendrin

#### C<sub>26</sub>-Gruppe.



5, 7, 12, 14-Dinaphthantracendichinon, 1, 4, 8, 11-tetracarbonsäure



1, 4, 8, 11-Tetramethyl-5, 7, 12, 14-dinaphthantracendichinon

$C_{26}H_{22}O_6$	1, 4-Di-( <i>p</i> -xyloyl)-benzol-2, 5-dicarbonsäure
$C_{26}H_{22}O_6$	1, 5-Di-( <i>o</i> -xyloyl)-benzol-2, 4-dicarbonsäure-1, 4-Di-( <i>o</i> -xyloyl)-benzol-2, 5-dicarbonsäure
$C_{26}H_{22}O_6$	1, 5-Di-( <i>p</i> -xyloyl)-benzol-2, 4-dicarbonsäure
$C_{26}H_{22}O_{10}$	Di-(hydrochinoyldimethyläther)-benzoldicarbonsäure

**C<sub>28</sub>-Gruppe.**

$C_{28}H_{16}O_4$	Anthrachinon-2, 3-dicarbonsäurediphenylphthalid
$C_{28}H_{18}O_2$	Anthracen-2, 3-dicarbonsäurediphenylphthalid
$C_{28}H_{22}O_6$	Dibenzoylbishydrochinonäthylenäther
$C_{28}H_{22}N_6$	Dibenzoylbisresorcinäthylenäther
$C_{28}H_{14}O_4S_2$	Dianthrachinon-1, 1'-disulfid
$C_{28}H_{14}O_4N_2S_2Cl_2$	3, 3'-Dichlor-2, 2'-diaminodianthrachinon-1, 1'-disulfid

**C<sub>29</sub>-Gruppe.**

$C_{29}H_{24}O_6$	Dibenzoylbisbrenzkatechintrimethylenäther
$C_{29}H_{24}O_6$	Dibenzoylbisresorcintrimethylenäther
$C_{29}H_{24}O_6$	Dibenzoylbishydrochinontrimethylenäther

**C<sub>30</sub>-Gruppe.**

$C_{30}H_{30}O_6$	Bisäthylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechinäthylenäthers
$C_{30}H_{46}O_2$	Oxy- $\beta$ -Amyranon
$C_{30}H_{48}O$	$\beta$ -Amyranon
$C_{30}H_{48}O_2$	Oxy- $\beta$ -amyrin
$C_{30}H_{47}O_2N$	Oxy- $\beta$ -amyranonoxim
$C_{30}H_{48}OBr_2$	Dibrom- $\beta$ -amyrin
$C_{30}H_{49}ON$	$\beta$ -Amyranoxim

**C<sub>31</sub>-Gruppe.**

$C_{31}H_{32}O_6$	Bisäthylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechindimethylenäthers
-------------------	---

**C<sub>32</sub>-Gruppe.**

$C_{32}H_{34}O_6$	Bistrimethylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechinäthylenäther
$C_{32}H_{50}O_3$	Oxy- $\beta$ -amyrinacetat
$C_{32}H_{51}O_2Br$	Monobrom- $\beta$ -amyrinacetat

**C<sub>33</sub>-Gruppe.**

$C_{33}H_{36}O_6$	Bistrimethylenbisphenyläther des Bisbrenzkatechintrimethylenäthers
-------------------	--

**C<sub>34</sub>-Gruppe.**

$C_{34}H_{20}O_4$	1, 12-Dibenzoyldioxyperylen
-------------------	-----------------------------

**C<sub>37</sub>-Gruppe.**

$C_{37}H_{52}O_3$	$\beta$ -Amyrcnolbenzoat
-------------------	--------------------------



**Kohn M. und Fink A.,** Über einige Bromderivate des Phenols und die Beweglichkeit der Bromatome in denselben. (Mit 2 Textfiguren.)

**Uhl A. und Kestranek W.,** Die elektrometrische Titration von Säuren und Basen mit der Antimon-Indikatorelektrode.

**Späth E. und Gangl J.,** Über die Anhaloniumalkaloide. VI. Anhalonin und Lophophorin.

**Kohn M. und Jawetz M.,** Über einige Bromderivate des *o*-Kresols und die Beweglichkeit der Bromatome in denselben. (Mit 2 Textfiguren.)

**Kohn M. und Benczer L.,** Zur Kenntnis der Eisenzyanverbindungen.

---

Der Pränumerationspreis für den halben Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« (5 Hefte) beträgt Grundzahl 6.—, woraus der Ladenpreis durch Multiplikation mit der jeweils von den Buchhändlerverbänden festgesetzten Schlüsselzahl errechnet wird; sie beträgt gegenwärtig (Februar 1923) bei Kronenzahlung 5000.

---

Die Bände I bis inkl. VI, 1880 bis 1885, sind vollständig vergriffen. Die Buchhandlungsfirma Mayer und Müller in Berlin W., Markgrafenstraße 51, hat es jedoch unternommen, diese sechs Bände (I bis VI) auf anastatischem Wege zu vervielfältigen.

Die Serie der Bände I bis inkl. XL ist samt den dazugehörigen Generalregistern von der genannten Firma direkt zu beziehen.

---

# SITZUNGSKALENDER DER MATHEM.-NATURW. KLASSE.

1923.

Jänn.	11. Donnerst.	Klassen-Sitz. 6h
	18. "	
	25. "	
Febr.	1. Donnerst.	Gesamt- > 6h
	8. "	Klassen- > 6h
	15. "	
	22. "	
März	1. Donnerst.	Gesamt- > 6h
	8. "	Klassen- > 6h
	15. "	
	16. Freitag	Gesamt- > 6h
April	12. Donnerst.	Klassen- > 6h
	19. "	
	26. "	
Mai	3. Donnerst.	Gesamt- > 6h
	11. Freitag	Klassen- > 6h
	28. Montag	Wahl-Sitzung der Klasse 12h
	29. Dienstag	Wahl-Sitzung d. G. Akad. 10h
	30. Mittw.	Feierl. Sitz. 11h
Juni	7. Donnerst.	Klassen-Sitz. 6h
	14. "	
	21. "	
	28. "	Gesamt- > 6h
Juli	5. Donnerst.	Klassen- > 6h
	12. "	
	13. Freitag	Gesamt- > 6h
Okt.	11. Donnerst.	Klassen- > 6h
	12. Freitag	Gesamt- > 6h
	18. Donnerst.	Klassen- > 6h
	25. "	
	31. Mittw.	
Nov.	8. Donnerst.	Klassen- > 6h
	9. Freitag	Gesamt- > 6h
	16. "	Klassen- > 6h
	22. Donnerst.	
	29. "	
Dez.	6. Donnerst.	Klassen- > 6h
	13. "	
	14. Freitag	Gesamt- > 6h

Die Herren Autoren werden ersucht, ihre Manuskripte so einzurichten, daß ein möglichst raumsparender Satz möglich wird. Insbesondere werden sie ersucht, für die Mitteilung von Analysen und Tabellen Kleindruck vorzuschreiben und den Vergleich von gefundenen und berechneten Prozentzahlen nicht in Tabellenform, sondern in gewöhnlichen Zeilen (z. B. „Gef. C I. 83.35, II. 83.81; H I. 5.27, II. 5.270/0. Ber. f.  $C_{27}H_{20}ON_2$  C 83.44, H 5.200/0“) oder äußerstenfalls in der Form der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft niederzuschreiben. Den Tabellen ist unter Beachtung des Formats der Sitzungsberichte und Monatshefte schon im Manuskript eine Anordnung zu geben, die als Vorlage für einen möglichst raumsparenden Satz dienen kann.



E.

z. 8<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

6<sup>h</sup>

so

d.

en

on

m,

1:

n-

en

ng

u-

st